

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

LEGAL
STATUS

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-047294

(43)Date of publication of application : 12.02.2002

(51)Int.Cl.

C07F 9/572
 C07C 45/50
 C07C 47/02
 C07F 9/6503
 C07F 9/6506
 C07F 9/6524
 // C07B 61/00

(21)Application number : 2000-228821

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 28.07.2000

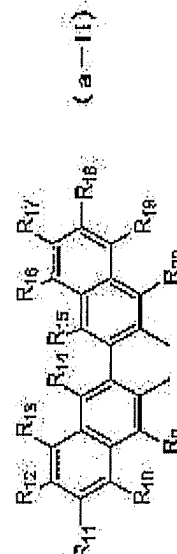
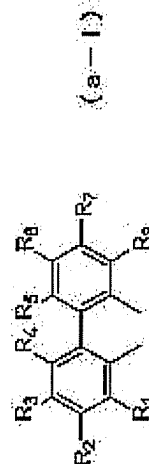
(72)Inventor : CASSAGNE THIERRY
 RIRISU JEROME
 URATA HISAO

(54) BIDENTATE PHOSPHORUS COMPOUND AND METHOD OF HYDROFORMYLATION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a bidentate phosphorus ligand excellent in activity, selectively, thermal stability in a hydroformylation reaction.

SOLUTION: This compound is a bidentate phosphorus compound expressed by general formula A-a. [-Ar1-Ar2- is a bisarylene group expressed by general formulas a-I or a-II; Z1 to Z4 are each a five membered heterocycle or its condensate including one or more nitrogen atoms and having nitrogen atom bonding to phosphorus atom; R4 and R5 are each independently an alkyl group, an alkoxy, a cycloalkyl, a cycloalkoxy, a silyl or siloxy group which may contain a substituent or a halogen; R1 to R3 and R6 to R8 are each independently H, an alkyl, an alkoxy, a cycloalkyl, a cycloalkoxy, a dialkyl amino, an aryl, aryloxy, an alkylaryl, an alkylaryloxy, an alkylaryloxy, arylalkyl, an arylalkoxy, cyano, hydroxy, or a halogen; R14 and R15 are each the same as the above R4 and R5; and R9 to R13 and R16 to R20 are each the same as R1 to R3 and R6 to R8)].



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47294

(P2002-47294A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

C 0 7 F 9/572

C 0 7 F 9/572

Z 4H006

C 0 7 C 45/50
47/02C 0 7 C 45/50
47/02

A 4H039

4H060

C 0 7 F 9/6503

C 0 7 F 9/6503

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-228821 (P2000-228821)

(22) 出願日

平成12年7月28日 (2000.7.28)

(71) 出願人 000003968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6番2号

(72) 発明者 カザーニョ ティエリ

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 リリス ジェローム

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

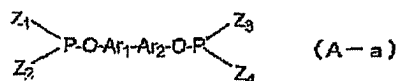
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二座リン化合物及びそれを用いるヒドロホルミル化方法

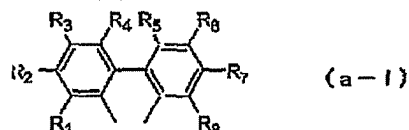
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ヒドロホルミル化反応において活性、選択性、熱安定性の優れた新規な二座リン配位子を提供する。

【解決手段】 一般式A-aの二座リン化合物。

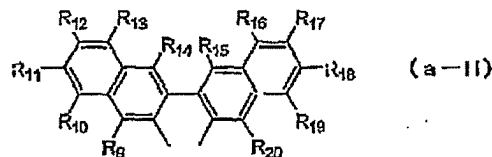


[-Ar₁-Ar₂-基は一般式a-I又はa-IIのビスアリーレン基、Z₁~Z₄ はリンと結合する原子が窒素で、1個以上の窒素を含む5員環の複素環式化合物又はその縮合環式化合物である。



(R₄とR₅は独立にアルキル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルコキシ基、置換基を有してもよいシリルもしくはシロキシ基又はハロゲンを表し、R₁~R₃、

R₆~R₈は独立に水素、アルキル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルコキシ、ジアルキルアミノ、アリーール、アリーールオキシ、アルキルアリーール、アルキルアリーールオキシ、アリーールアルキル、アリーールアルコキシ、シアノ基、水酸基又はハロゲンを表す。)

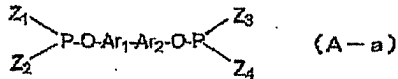


(R₁₄とR₁₅は独立に上記のR₄とR₅と同じ、R₉~R₁₃、R₁₆~R₂₀はR₁~R₃、R₆~R₈と同じである。)

【特許請求の範囲】

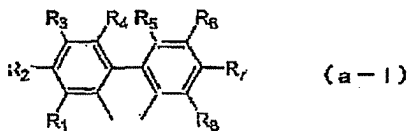
【請求項1】 下記一般式(A-a)で表される二座リン化合物。

【化1】



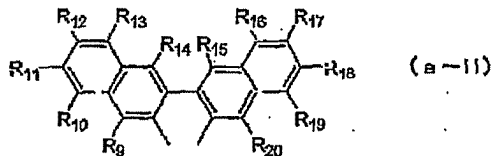
〔式中、-Ar₁-Ar₂-基は、下記一般式(a-I)又は(a-II)で表されるビスアリーレン基であり、Z₁~Z₄はリン原子と結合する原子が窒素原子であり、且つ、少なくとも1個の窒素原子を含む5員環の複素環式化合物又はその縮合環式化合物である。〕

【化2】



〔式中、R₄及びR₅は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるものを表し、R₁~R₃、R₆~R₉は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルアリール基、アルキルアリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子よりなる群から選ばれるものを表す。〕

【化3】

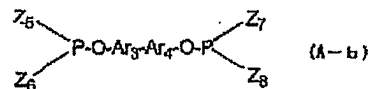


〔式中、R₁₄及びR₁₅はそれぞれ独立に一般式(a-I)中のR₄及びR₅と同義であり、R₉~R₁₃、R₁₆~R₂₀はそれぞれ独立に一般式(a-I)中のR₁~R₃、R₆~R₉と同義である。〕

【請求項2】 一般式(A-a)中の-Ar₁-Ar₂-基が、一般式(a-I)で表されるものであり、一般式(a-I)において、R₄及びR₅が炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基又はハロゲン原子から選ばれる基である請求項1に記載の二座リン化合物。

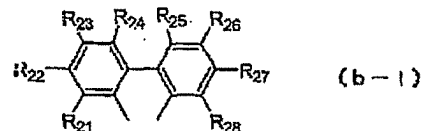
【請求項3】 下記一般式(A-b)で表される二座リン化合物。

【化4】



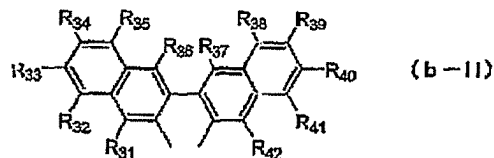
〔式中、-Ar₃-Ar₄-基は、下記一般式(b-I)又は(b-II)で表されるビスアリーレン基であり、Z₅~Z₈はリン原子と結合する原子が窒素原子であり、且つ、少なくとも1個の窒素原子を含む5員環の複素環式化合物又はその縮合環式化合物である。〕

【化5】



〔式中、R₂₃及びR₂₆は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるものを表し、R₂₁、R₂₂、R₂₄、R₂₅、R₂₇、R₂₈は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルアリール基、アルキルアリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子よりなる群から選ばれるものを表す。〕

【化6】



〔式中、R₃₄及びR₃₉はそれぞれ独立に一般式(b-I)中のR₂₃及びR₂₆と同義であり、R₃₁~R₃₃、R₃₅~R₃₈、R₄₀~R₄₂はそれぞれ独立に一般式(b-I)中のR₂₁、R₂₂、R₂₄、R₂₅、R₂₇、R₂₈と同義である。〕

【請求項4】 一般式(A-b)中の-Ar₃-Ar₄-基が、一般式(b-I)で表されるものであり、一般式(b-I)において、R₂₃及びR₂₆が炭素数1~10のアルキル基又は炭素数1~10のアルコキシ基から選ばれる基である請求項3に記載の二座リン化合物。

【請求項5】 一般式(A-a)及び(A-b)中のZ₁~Z₈が、各々置換基を有していてもよいピロリル基(pyrrolyl)、インドリル基(indoly)又はイミダゾリル基(imidazoly)である請求項1~4のいずれかに記載の二座リン化合物。

【請求項6】 一般式(a-I)、(a-II)、(b-I)及び(b-II)において、R₁、R₈、R₉、R₂₀、

R₂₁、R₂₈、R₃₁及びR₄₂が、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数3～20のアルキル基から選ばれるものである請求項1～5のいずれかに記載の二座リン化合物。

【請求項7】 第8族金属化合物の存在下に、オレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するに当り、請求項1～6のいずれかに記載の二座リン化合物を存在させることを特徴とするヒドロホルミル化方法。

【請求項8】 請求項1に記載の二座リン化合物を存在させる請求項7に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項9】 請求項3に記載の二座リン化合物を存在させる請求項7に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項10】 オレフィン性化合物が極性官能基を有しない化合物である請求項7～9のいずれかに記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項11】 オレフィン性化合物が α -オレフィンである請求項7～10のいずれかに記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項12】 オレフィン性化合物がプロピレンである請求項7～11のいずれかに記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項13】 第8族金属化合物が、ロジウムである請求項7～12のいずれかに記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項14】 請求項7～13のいずれかの方法により得られたアルデヒド類をそのまま水素化反応に供するか、又は二量化した後に水素化反応に供給することによりアルコールを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な二座リン化合物及びそれを用いるオレフィン性化合物のヒドロホルミル化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 オレフィン性化合物を触媒の存在下に一酸化炭素及び水素（水性ガス）と反応させて、アルデヒド類またはその水素化物であるアルコール類を製造する方法は、ヒドロホルミル化方法として周知である。ヒドロホルミル化反応の触媒としては通常、有機リン化合物を配位子とする第8族金属の可溶性錯体が用いられている。一般に、触媒の金属成分と共に用いられる配位子は触媒反応に重大な影響を及ぼす。ヒドロホルミル化反応においても配位子により反応の活性及び選択性が大きく変化することが広く知られている。ヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施するためには、反応活性及び選択性の向上が重要な課題であり、そのための配位子の設計が盛んに行なわれている。

【0003】 ヒドロホルミル化反応の配位子として利用されるリン化合物の一群としては種々のホスファイト化

合物が知られており、これまでもトリアルキルホスファイトやトリアリールホスファイトの様な単純なモノホスファイト類の他に、分子中に複数の配位性リン原子を有するポリホスファイト類等の種々のホスファイト化合物が提案されている。例えば、特開昭62-116587号、特開平6-184036号、特開平11-130718号公報には2つのホスファイト基のうちの少なくとも1つが環状構造を有するビスホスファイト化合物が開示されている。

【0004】 他方、特開平5-178779号、特開平10-45776号、特開平11-130720号公報には、2つのホスファイト基が共に環化していないビスホスファイト化合物が開示されている。更に、USP5710344には、少なくとも1つのP-C結合又は少なくとも1つのP-N結合を有するリン原子を2つ有する二座配位子が、ペンテン酸エステル等の内部オレフィンのヒドロホルミル化反応に使用できることが開示されている。

【0005】 このように、ヒドロホルミル化反応に用いる配位子として種々のリン化合物が提案されているが、これまでに報告されている二座リン化合物を用いたヒドロホルミル化反応では、高い反応速度が得られる場合は目的生成物である直鎖アルデヒドの選択性が不十分であり、逆に極めて高い直鎖選択性が得られる場合は反応速度の点で不十分であった。更に、配位子自体の熱的安定性も不十分であった。

【0006】

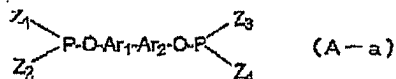
【発明が解決しようとする課題】 上記の通り、従来、ヒドロホルミル化反応に用いる配位子として種々のリン化合物が提案されているが、これらを用いたヒドロホルミル化反応では、高い反応速度と高い目的生成物の選択性とが同時には満たされていないことから、商業生産において経済性の低下をもたらすことが危惧され、工業触媒としては用い難いという問題があった。従って、高い反応速度を保ちつつ、優れた目的生成物の選択性を与え、且つ、熱的安定性の高い配位子を開発することが強く望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ヒドロホルミル化反応において、反応活性及び目的生成物の選択性を共に向上・維持するのに有効な配位子の検討を鋭意進める過程で、特定の構造を有する新規な二座リン化合物を見出し、これをヒドロホルミル化反応における触媒の成分、即ち触媒の金属成分と共に用いられる配位子として用いると、反応が速い速度で進行し、極めて優れた目的生成物の選択性が得られ、且つ、熱的安定性にも優れた性能を示すことを見出して本発明に到達した。即ち本発明の第1の要旨は、下記一般式（A-a）で表される二座リン化合物。

【0008】

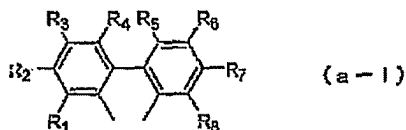
【化7】



【0009】〔式中、 $-\text{Ar}_1-\text{Ar}_2-$ 基は、下記一般式 (a-I) 又は (a-II) で表されるビスアリーレン基であり、 $Z_1 \sim Z_4$ はリン原子と結合する原子が窒素原子であり、且つ、少なくとも1個の窒素原子を含む5員環の複素環式化合物又はその縮合環式化合物である。

【0010】

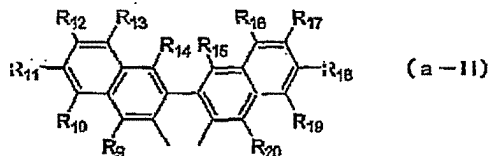
【化8】



【0011】〔式中、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるものを表し、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルアリール基、アルキルアリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子よりなる群から選ばれるものを表す。〕

【0012】

【化9】

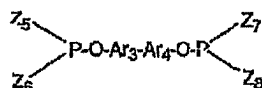


【0013】〔式中、 R_{14} 及び R_{15} はそれぞれ独立に一般式 (a-I) 中の R_4 及び R_5 と同義であり、 $R_9 \sim R_{13}$ 、 $R_{16} \sim R_{20}$ はそれぞれ独立に一般式 (a-I) 中の $R_1 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ と同義である。〕、に存する。

【0014】また、本発明の第2の要旨は、下記一般式 (A-b) で表される二座リン化合物。

【0015】

【化10】

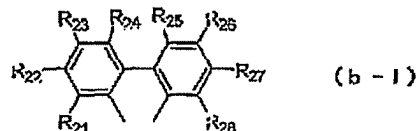


【0016】〔式中、 $-\text{Ar}_3-\text{Ar}_4-$ 基は、下記一般式 (b-I) 又は (b-II) で表されるビスアリーレン基であり、 $Z_5 \sim Z_8$ はリン原子と結合する原子が窒素

原子であり、且つ、少なくとも1個の窒素原子を含む5員環の複素環式化合物又はその縮合環式化合物である。

【0017】

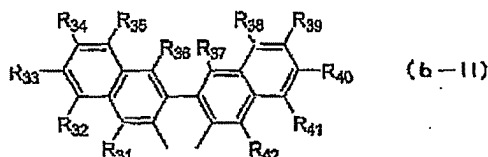
【化11】



【0018】〔式中、 R_{23} 及び R_{26} は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるものを表し、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{27} 、 R_{28} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルアリール基、アルキルアリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子よりなる群から選ばれるものを表す。〕

【0019】

【化12】



【0020】〔式中、 R_{34} 及び R_{39} はそれぞれ独立に一般式 (b-I) 中の R_{23} 及び R_{26} と同義であり、 $R_{31} \sim R_{33}$ 、 $R_{35} \sim R_{38}$ 、 $R_{40} \sim R_{42}$ はそれぞれ独立に一般式 (b-I) 中の R_{21} 、 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{27} 、 R_{28} と同義である。〕、に存する。

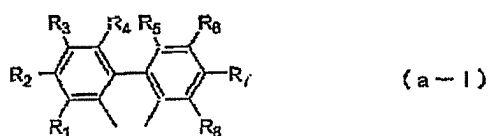
【0021】また本発明の第3の要旨は、第8族金属化合物の存在下に、オレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するに当り、請求項1～6のいずれかに記載の二座リン化合物を存在させることを特徴とするヒドロホルミル化方法、に存する。

【0022】

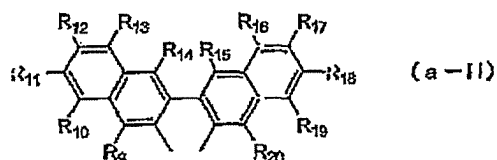
【発明の実施の形態】以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明の新規な二座リン化合物 (A-a) は、より具体的には、その $-\text{Ar}_1-\text{Ar}_2-$ 基が下記一般式 (a-I) 又は (a-II) で表される。

【0023】

【化13】



(a-1)



(a-11)

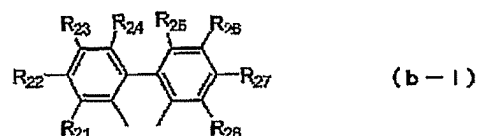
【0024】上記式(a-I)又は(a-II)において、 R_4 、 R_5 、 R_{14} 及び R_{15} は、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、デシル基等の炭素数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基等の炭素数3~12のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~12のアルコキシ基、トリメチルシリル基等のシリル基、トリメチルシロキシ基等のシロキシ基、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子が例示される。これらの内、メチル基、エチル基等の炭素数1~3の低級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~3の低級アルコキシ基、塩素原子などのハロゲン原子が好ましく、メチル基、メトキシ基が特に好ましい。また、シリル基又はシロキシ基の置換基としては、炭素数1~3のアルキル基又は炭素数1~3のアルコキシ基が好ましい。また、(a-I)の $R_1 \sim R_3$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、及び式(a-II)の $R_9 \sim R_{13}$ 、 $R_{16} \sim R_{20}$ は、水素原子の他、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*t*-ヘキシル基等の炭素数1~20のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基等の炭素数3~20のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6~20のアリール基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~12のアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数2~20のジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ナフトキシ基等の炭素数6~20のアリールオキシ基、ベンジル基等の炭素数7~20のアリールアルキル基、*p*-トリル基、*o*-トリル基等の炭素数7~20のアルキルアリール基の他、シクロペンチルオキシ基等の炭素数3~20のシクロアルコキシ基、2,3-キシレノキシ等の炭素数7~20のアルキルアリールオキシ基、2-(2-ナフチル)エトキシ基等の炭素数7~20のアリールアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基等のハロゲン原子等が挙げられ、それぞれ同一でも異なってもよい。式(a-I)及び

(a-II) のビスアリーレン基として好適なものとしては、3, 3'-ジ-*o*-ブチル-5, 5', 6, 6'-テトラメチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3', 5, 5'-テトラ-*o*-ブチル-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3', 5, 5'-テトラ-*o*-ペンチル-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3', 5, 5'-テトラ-*o*-ヘキシル-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3'-ジ-*o*-ブチル-5, 5'-ジメトキシ-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3'-ジ-*o*-ブチル-5, 5'-ジエトキシ-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3'-ジ-*o*-ブチル-5, 5'-ジエトキシ-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3'-ジ-*o*-ブチル-5, 5'-ジ-*o*-ブトキシ-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3', 5, 5'-テトラ(シクロオクチル)-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3', 5, 5'-テトラ-*o*-ブチル-6, 6'-ジクロロ-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、等が挙げられる。

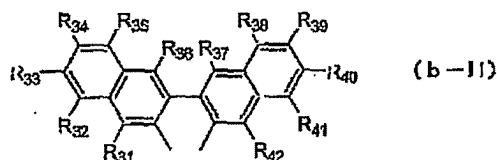
【0025】また、本発明の別の新規な二座リン化合物 (A-b) は、より具体的には、その $-Ar_3-Ar_4-$ 基が下記一般式 (b-I) 又は (b-II) で表される。

【0026】

【化14】



(b-1)



(b-1)

【0027】上記式 (b-I) 及び (b-II) において、 R_{23} 、 R_{26} 、 R_{34} 及び R_{39} は、例えば n -プロピル基、 i -プロピル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 t -ペンチル基、 t -ヘキシル基等の炭素数 1~10 の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基を表し、中でも炭素数 3~10 のものが好ましく、炭素数 4~10 のものが特に好ましい。更に芳香環と結合する炭素原子が第 3 級のもものが好ましく、 t -ブチル基、 t -ペンチル基、 t -ヘキシル基等が例示される。またこのほか、炭素数 1~10、好ましくは 1~5 のアルコキシ基やシクロヘキシル基、シクロオクチル

基、アダマンチル基等の炭素数6~14、好ましくは6~10のシクロアルキル基、トリメチルシリル基等のシリル基、トリメチルシロキシ基等のシロキシ基、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子が挙げられる。シリル基又はシロキシ基の置換基は、炭素数1~3のアルキル基又は炭素数1~3のアルコキシ基が好ましい。また、(b-I)の R_{21} 、 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{27} 、 R_{28} 、及び式(b-II)の R_{31} ~ R_{33} 、 R_{35} ~ R_{38} 、 R_{40} ~ R_{42} は、水素原子の他、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*t*-ヘキシル基等の炭素数1~20のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基等の炭素数3~20のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6~20のアリール基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~12のアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数2~20のジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ナフトキシ基等の炭素数6~20のアリールオキシ基、ベンジル基等の炭素数7~20のアリールアルキル基、*p*-トリル基、*o*-トリル基等の炭素数7~20のアルキルアリール基の他、シクロペンチルオキシ基等の炭素数3~20のシクロアルコキシ基、2,3-キシレンオキシ等の炭素数7~20のアルキルアリールオキシ基、2-(2-ナフチル)エトキシ基等の炭素数7~20のアリールアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲン原子等が挙げられ、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0028】式(b-I)及び(b-II)のビスアリーレン基として好適なものとしては、3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ-*t*-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ-*t*-ペンチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ-*t*-ヘキシル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメトキシ-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジエトキシ-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジ-*t*-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ(シクロオクチル)-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、等が挙げられる。

【0029】一般式(a-I)の R_1 及び R_8 、一般式(a-II)の R_9 及び R_{20} 、一般式(b-I)の R_{21} 及び R_{28} 、一般式(b-II)の R_{31} 及び R_{34} としては、上述

した置換基の中でも、二座リン化合物の熱安定性が高く、またヒドロホルミル化触媒の配位子として用いた場合には、高活性、高選択性を示すという点で、炭素数3~20の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基が好ましく、中でも炭素数4~18のアルキル基が更に好ましく、炭素数4~8の分岐状のアルキル基が特に好ましい。

【0030】式(A-a)及び式(A-b)中の $Z_1 \sim Z_8$ は、リン原子と結合する原子が窒素原子であり、且つ、少なくとも1個、通常1~4個、好ましくは1~3個の窒素原子を含む5員環の複素環式化合物又はその縮合環式化合物である。 $Z_1 \sim Z_8$ としては、中でも、窒素原子を1つ含む5員環の複素環式化合物であるのが好ましく、特にピロールが好ましい。 $Z_1 \sim Z_8$ の具体例としては、下記に示したものが挙げられる。

【0031】

【化15】



pyrrolyl



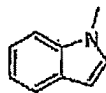
pyrazolyl



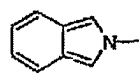
imidazolyl



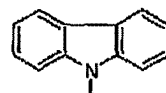
triazolyl



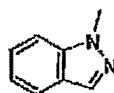
indolyl



isoindolyl



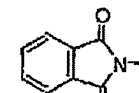
carbazolyl



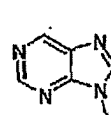
indazolyl



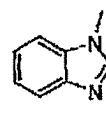
maleimidyl



phthalimidyl



purinyl



benzimidazolyl

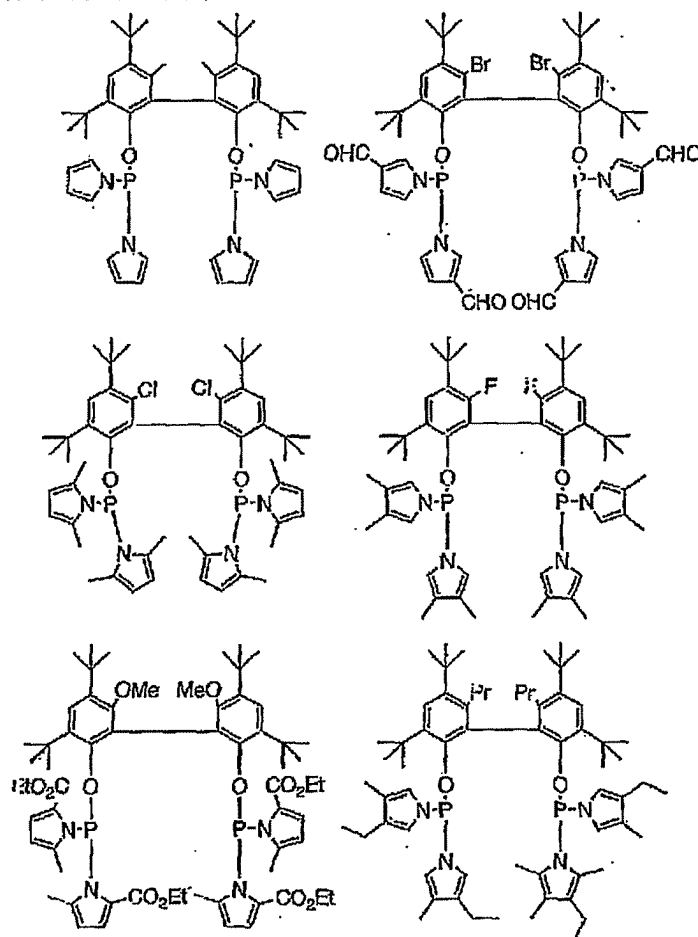
【0032】 $Z_1 \sim Z_8$ は、更に置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基等の炭素数1~12、好ましくは1~8、の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~12、好ましくは1~8、のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6~18、好ましくは6~10のアリール基等が挙げられ、他に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオルメチル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アシル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、チオニル基等が挙げられる。これらの置換基は一つ

のZに対して1～5個置換していてもよい。

【0033】上記した一般式(A-a)及び(A-b)で表される二座リン化合物の例を次に示す。

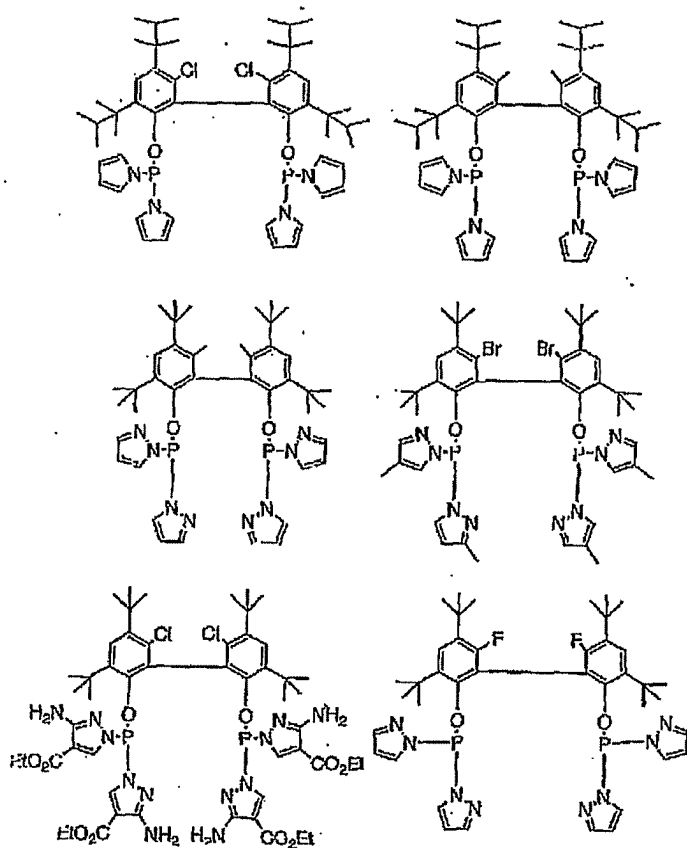
【0034】

【化16】



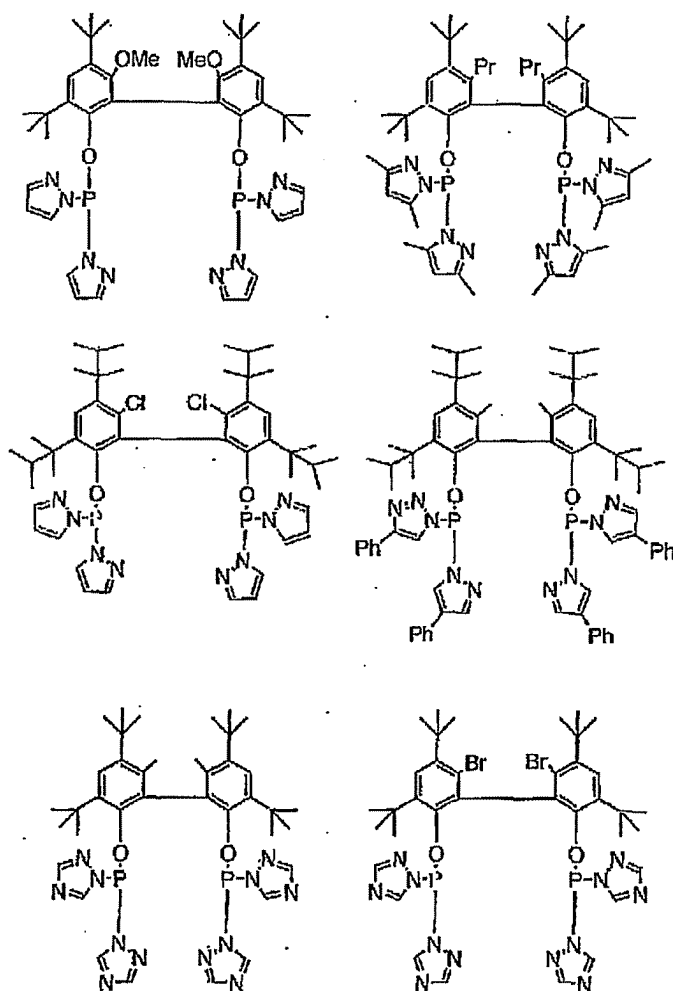
【0035】

【化17】



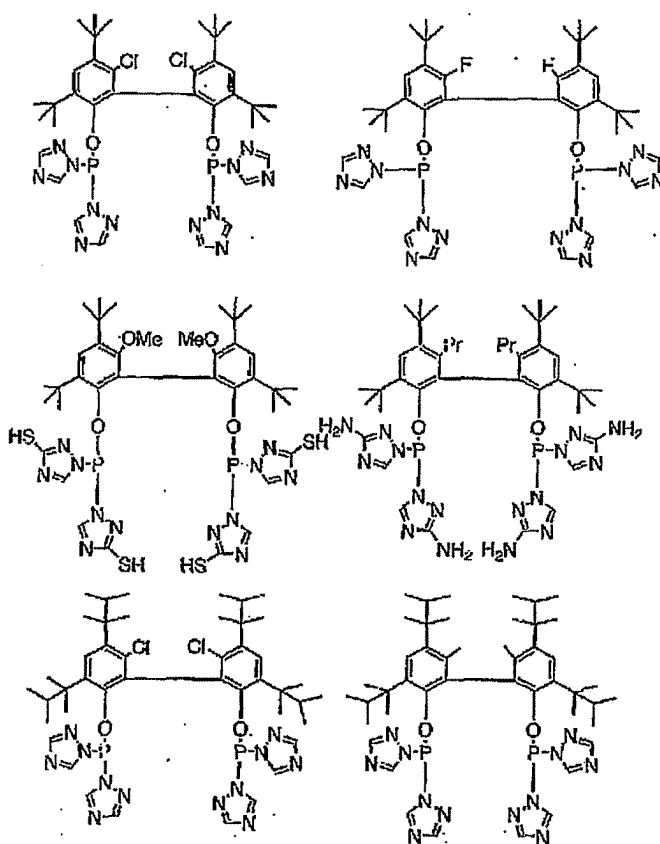
【0036】

【化18】



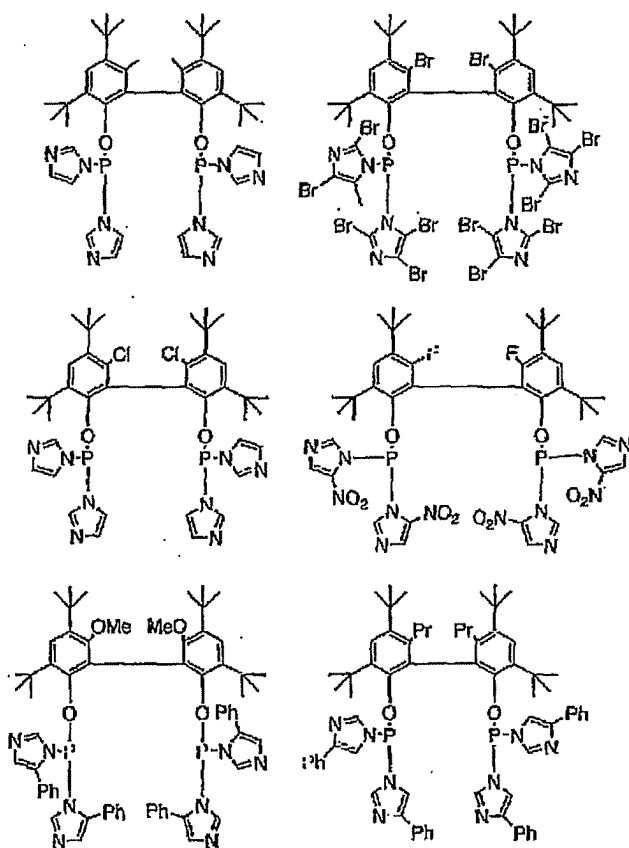
【0037】

【化19】



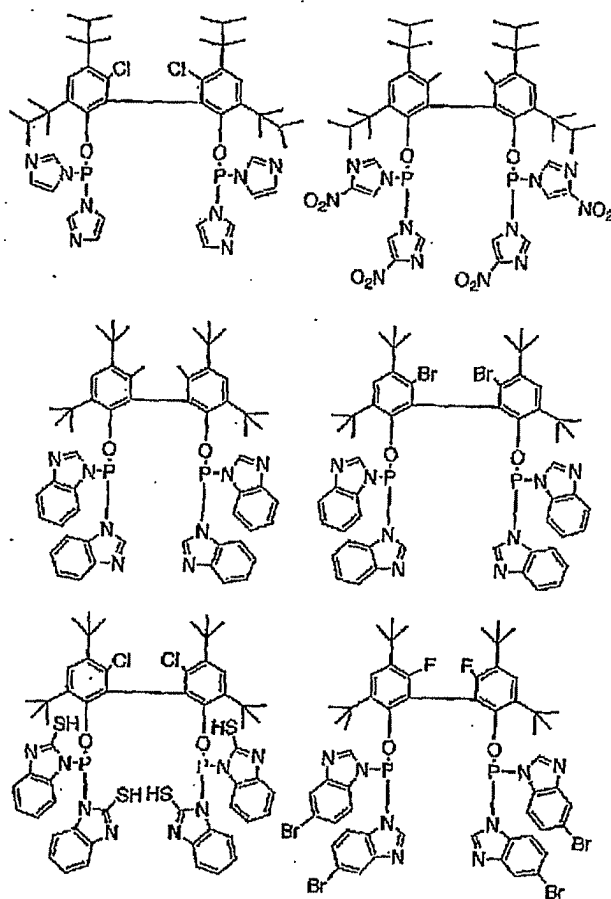
【0038】

【化20】



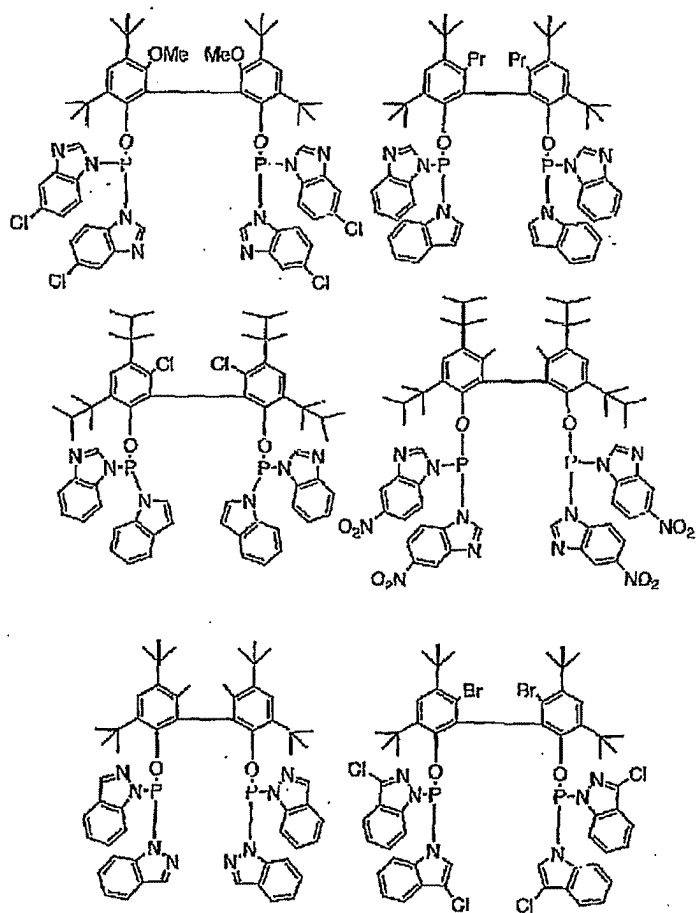
【0039】

【化21】



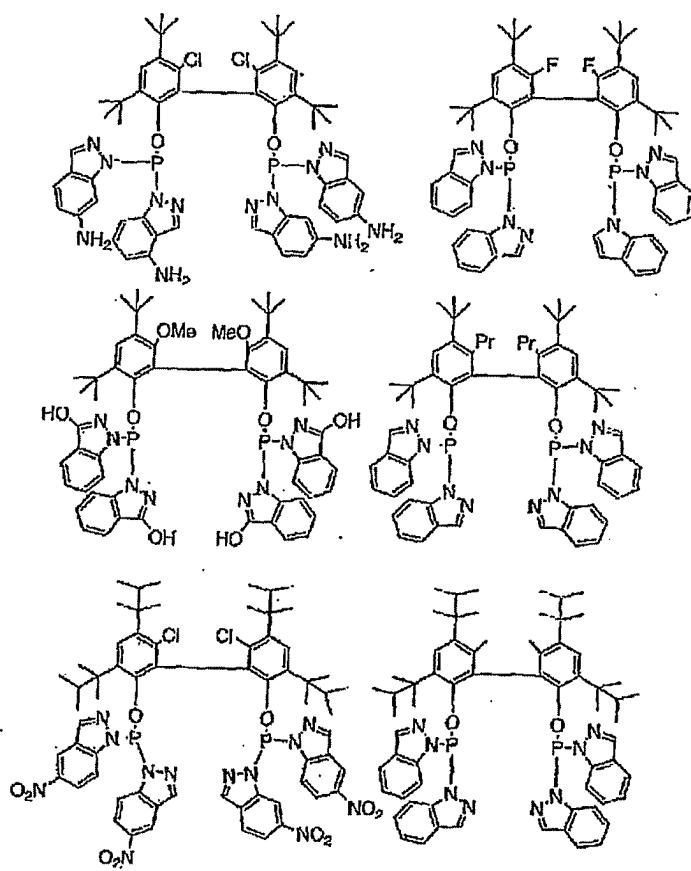
【0040】

【化22】



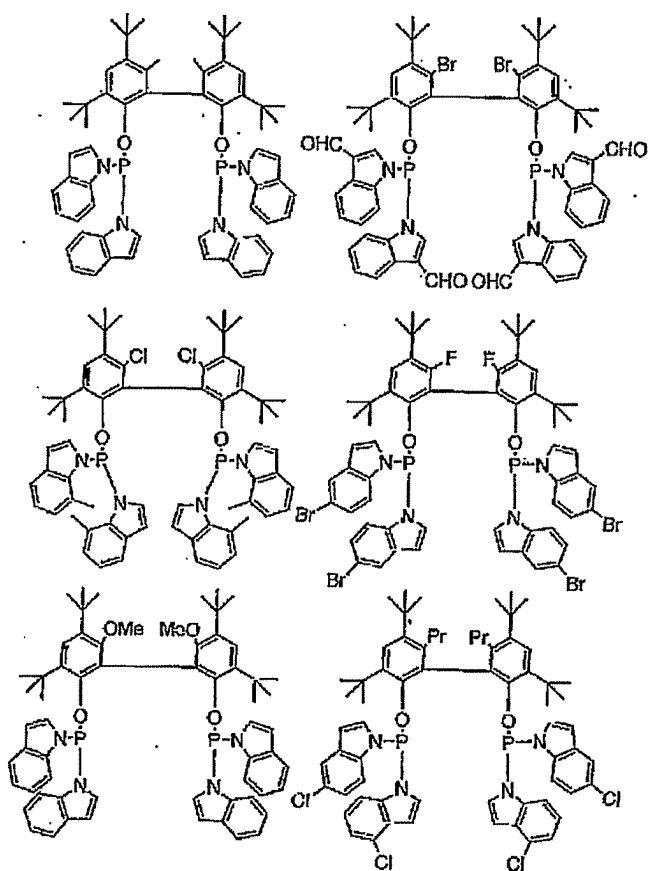
【0041】

【化23】



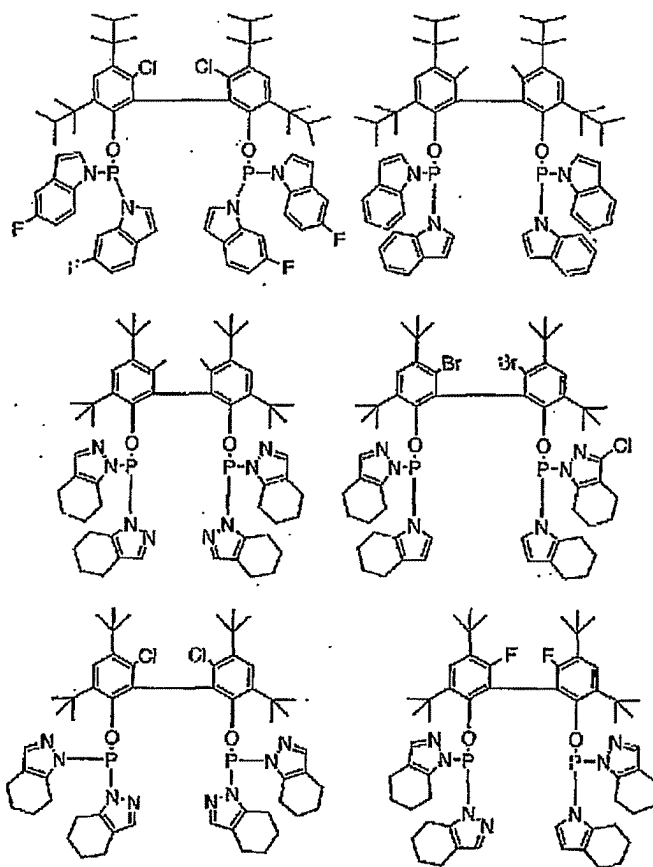
【0042】

【化24】



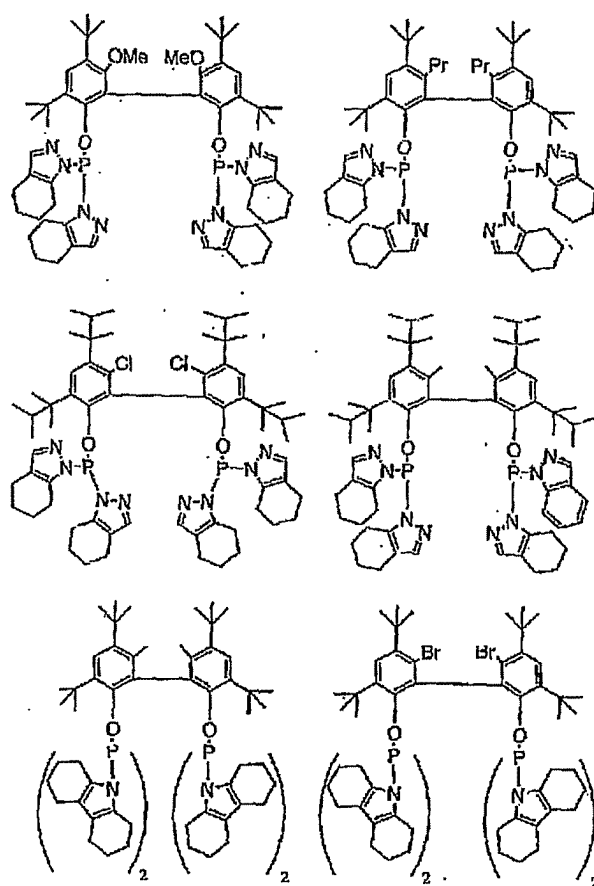
【0043】

【化25】



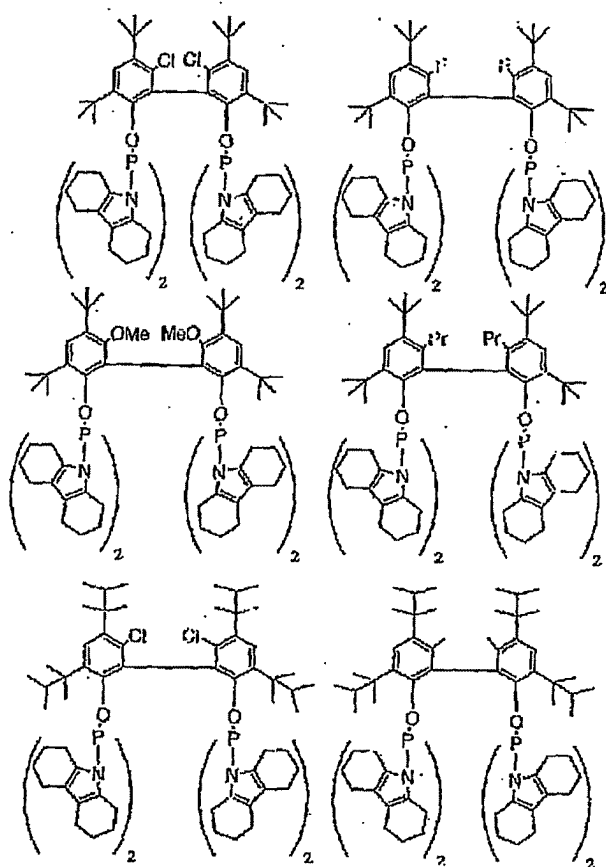
【0044】

【化26】



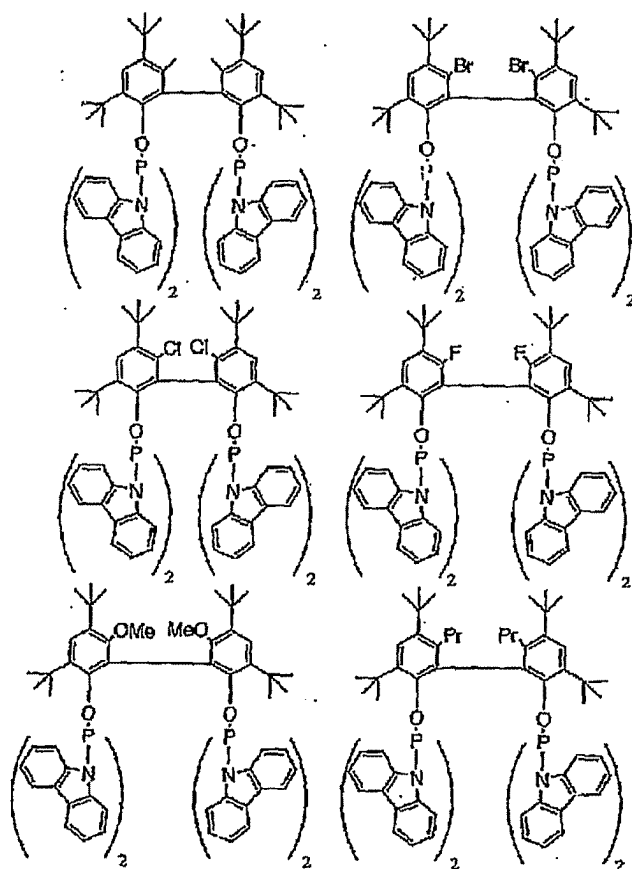
【0045】

【化27】



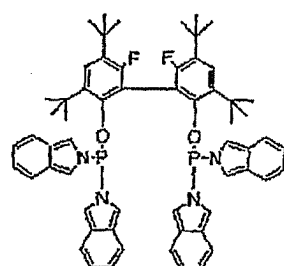
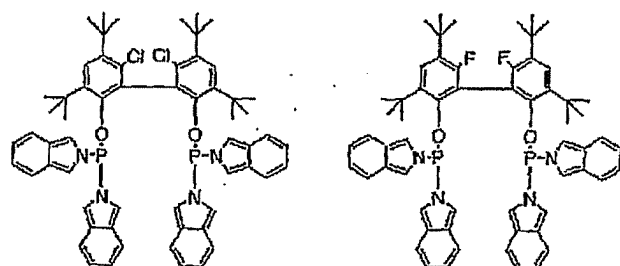
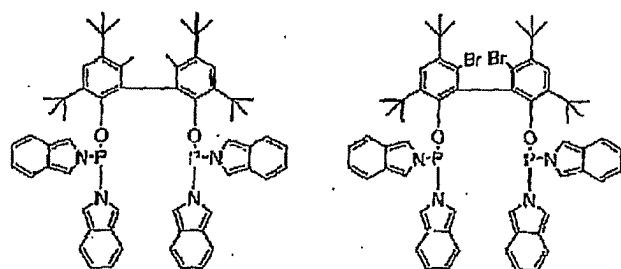
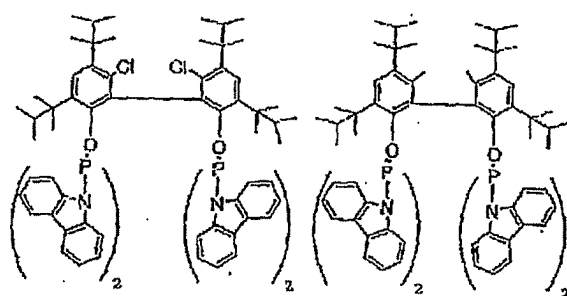
【0046】

【化28】



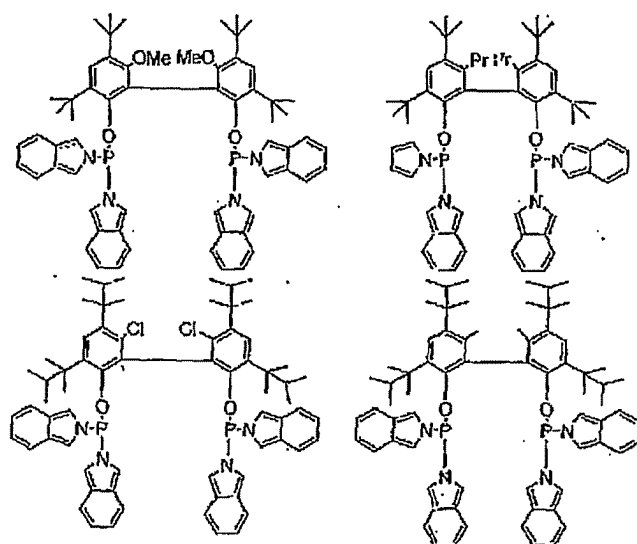
【0047】

【化29】



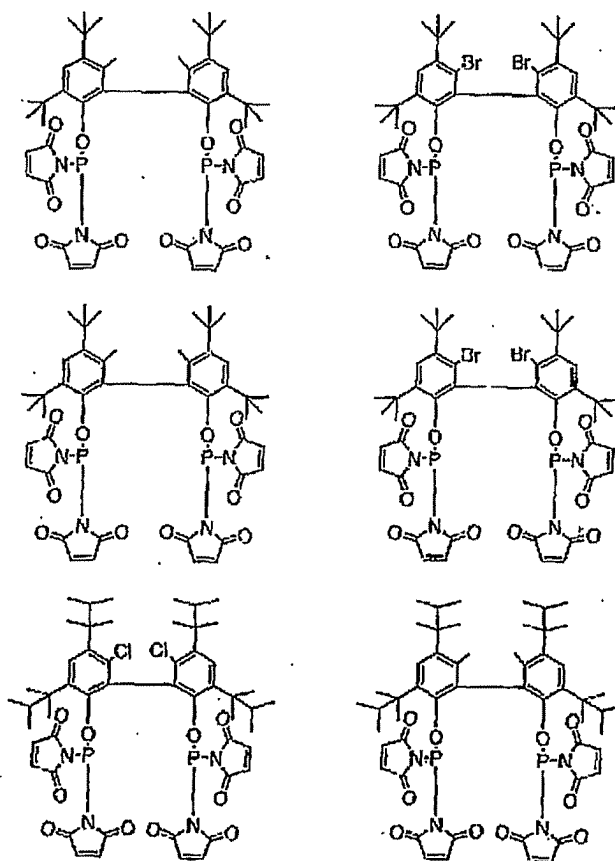
【0048】

【化30】

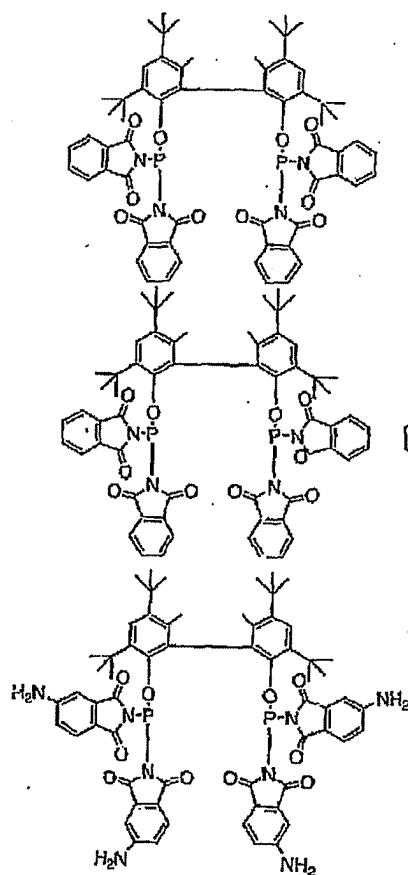


【0049】

【化31】

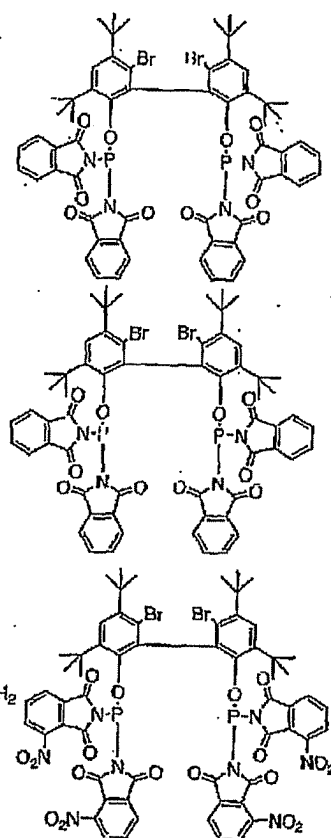


【0050】

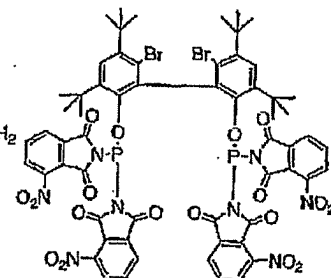


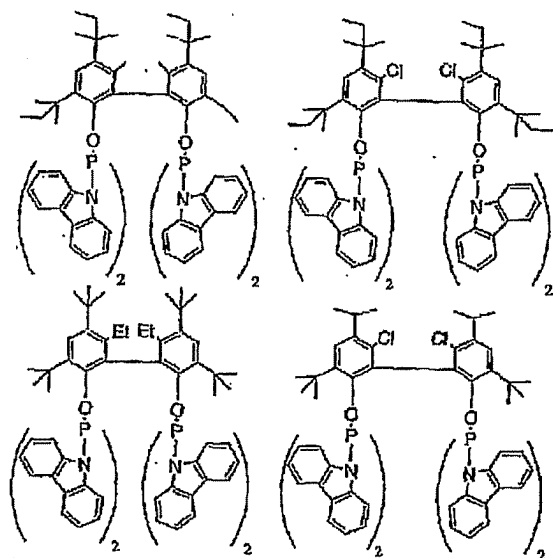
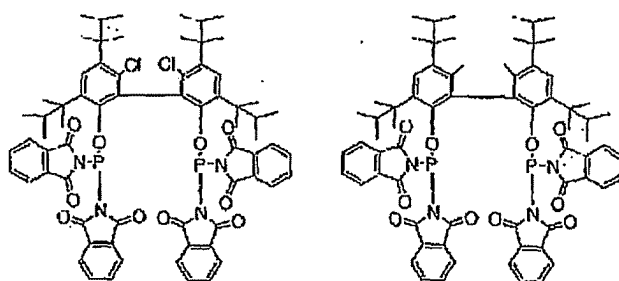
【0051】

【化32】



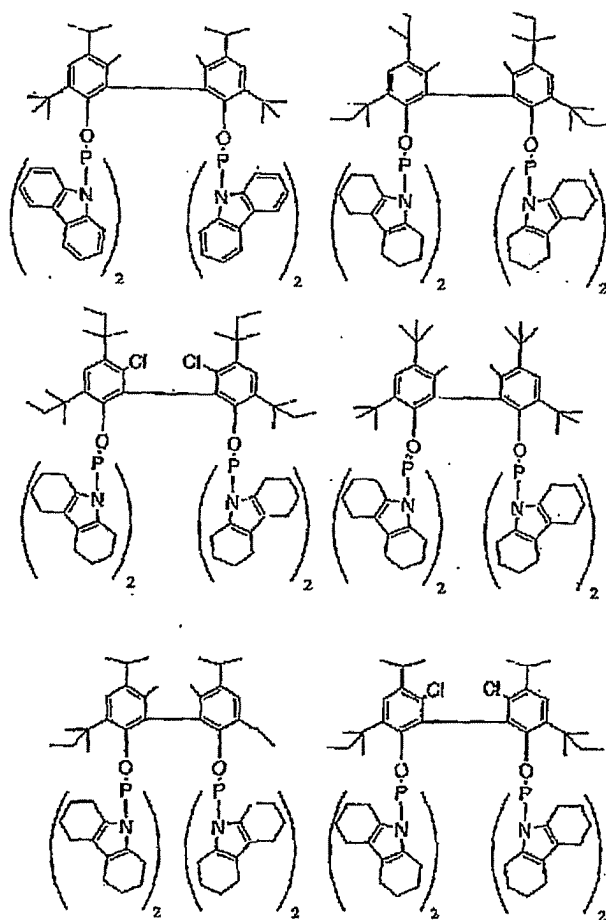
【化33】





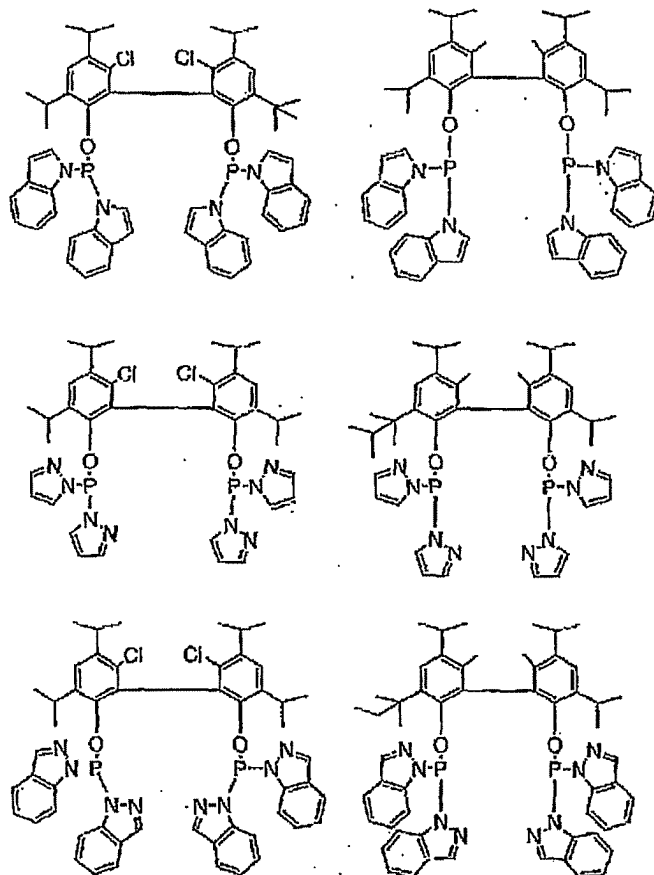
【0052】

【化34】



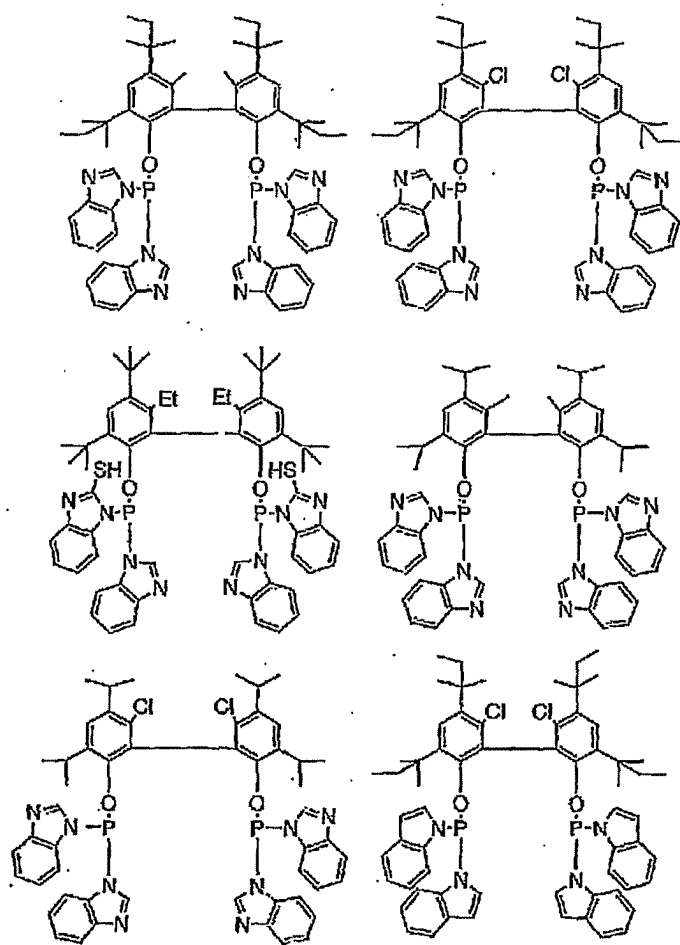
【0053】

【化35】



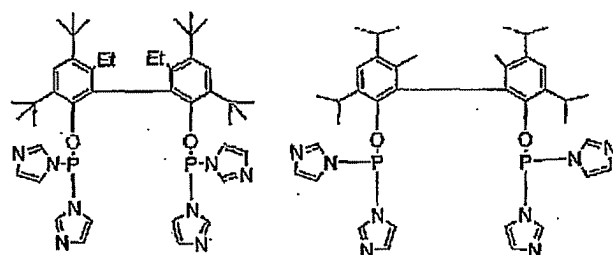
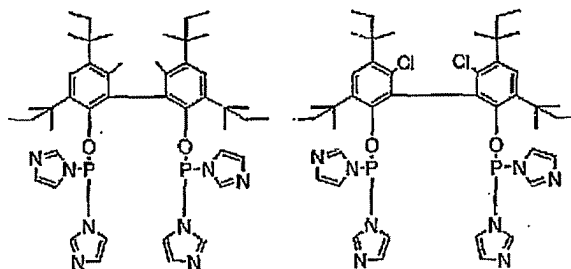
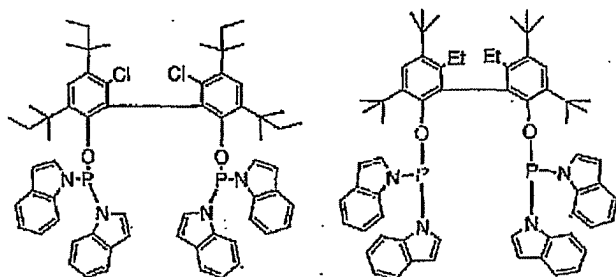
【0054】

【化36】



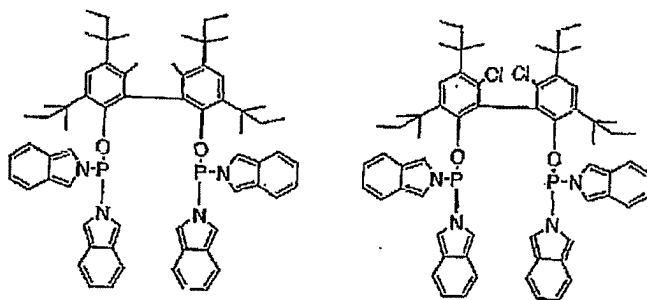
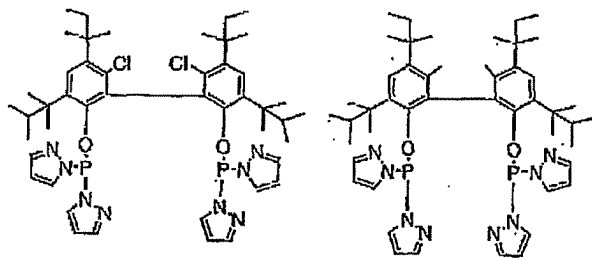
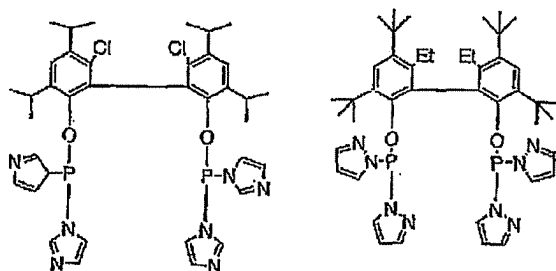
【0055】

【化37】



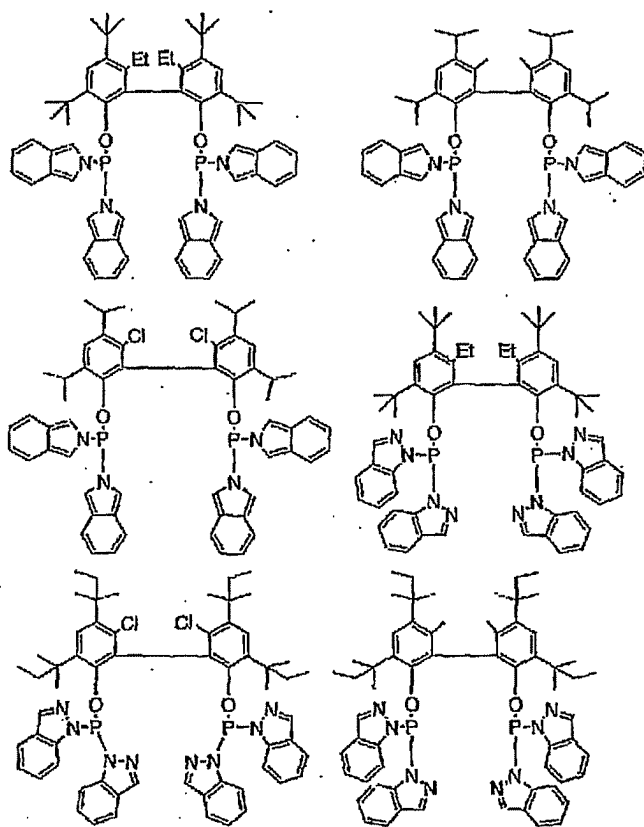
【0056】

【化38】



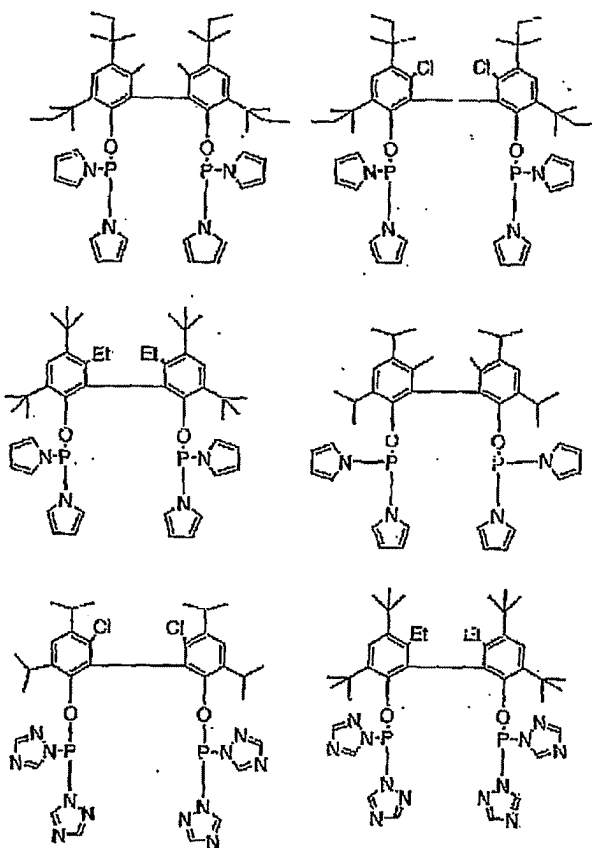
【0057】

【化39】



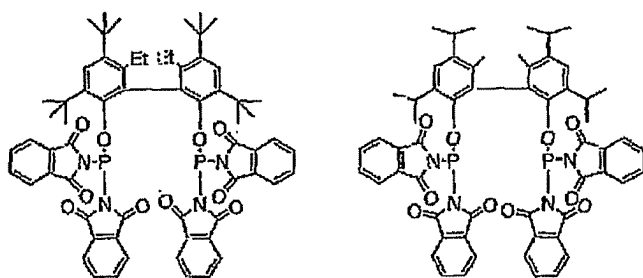
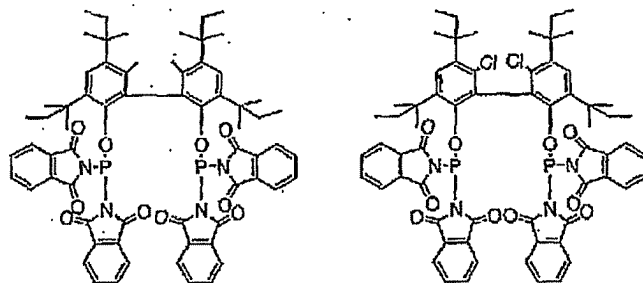
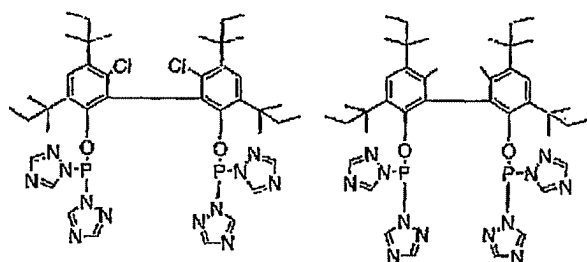
【0058】

【化40】



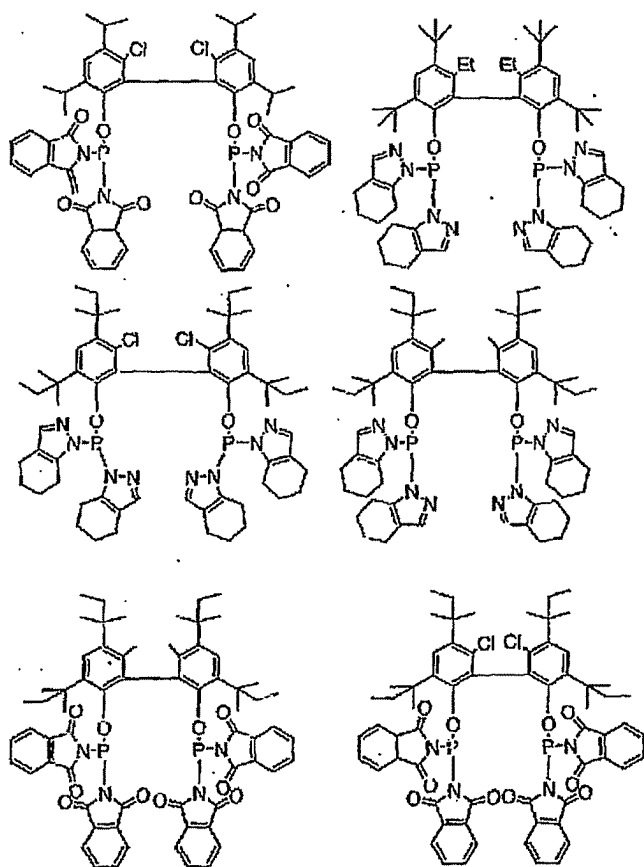
【0059】

【化41】



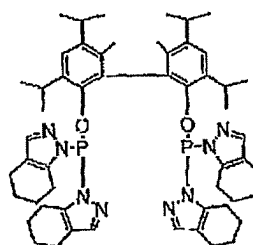
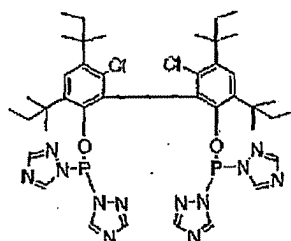
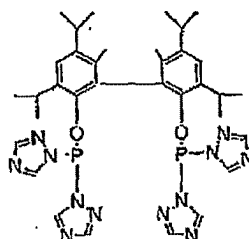
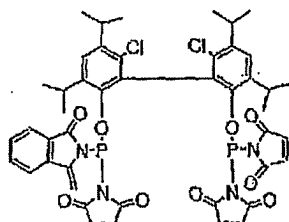
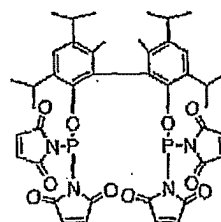
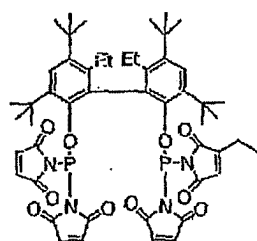
【0060】

【化42】



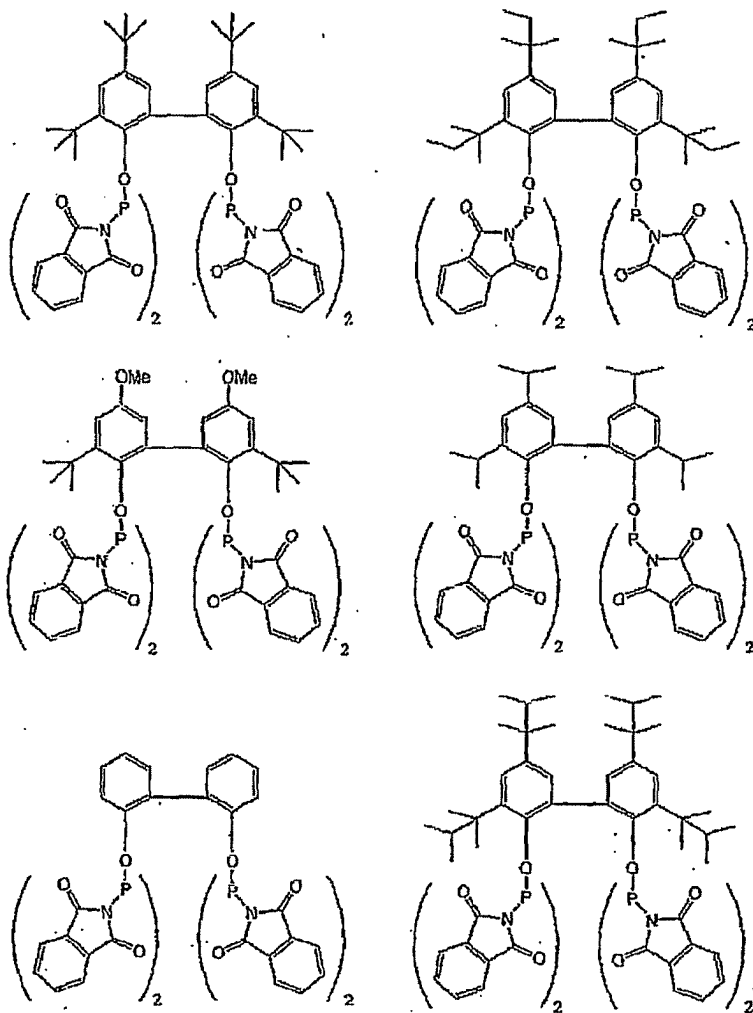
【0061】

【化43】



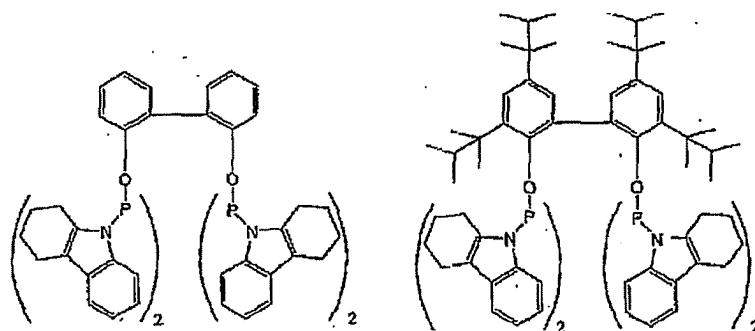
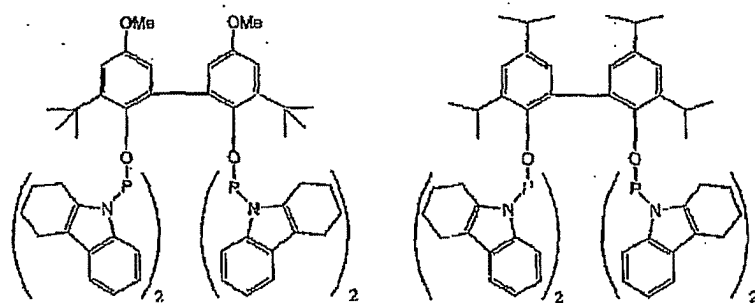
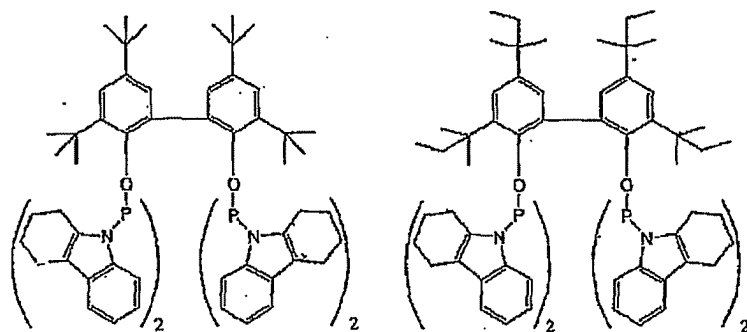
【0062】

【化44】



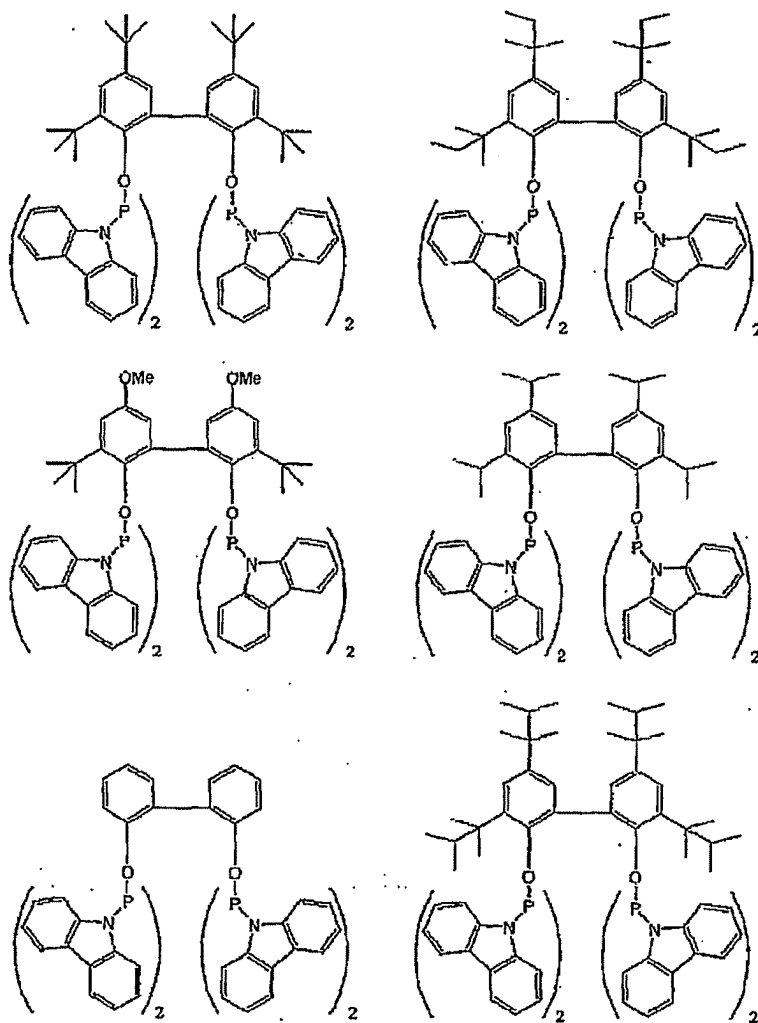
【0063】

【化45】



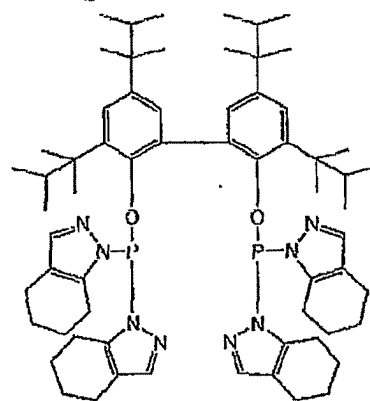
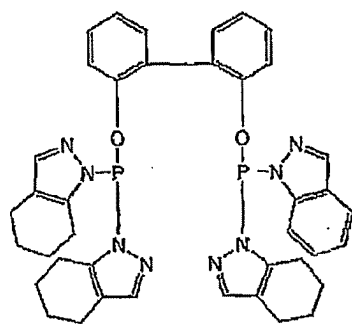
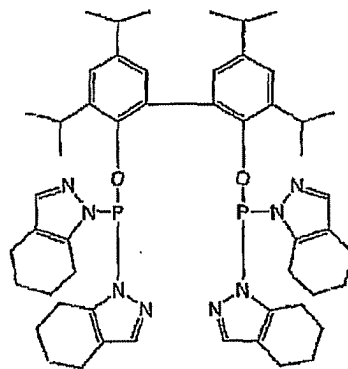
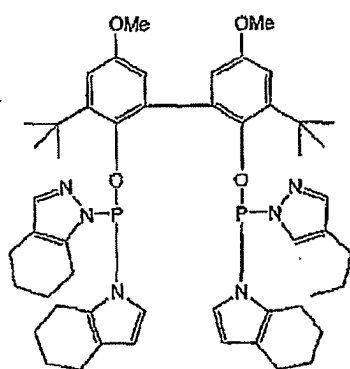
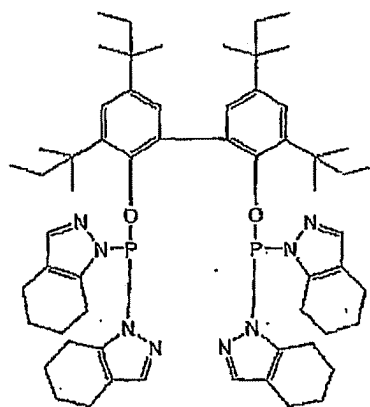
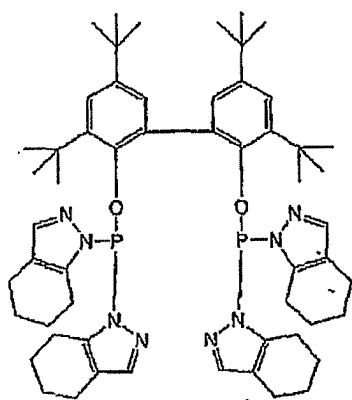
【0064】

【化46】



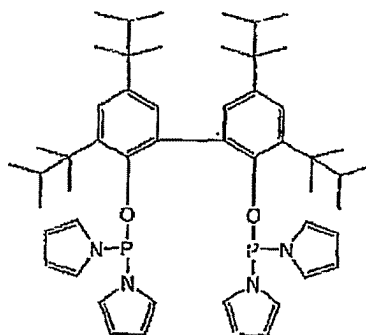
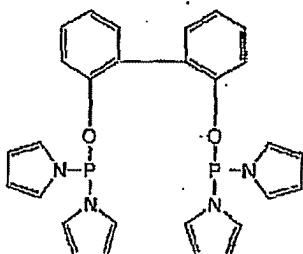
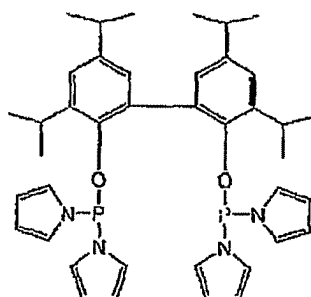
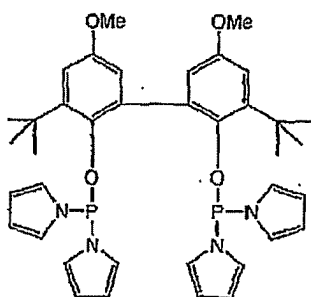
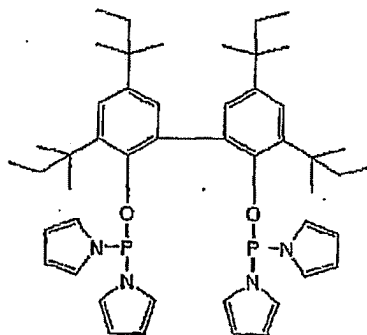
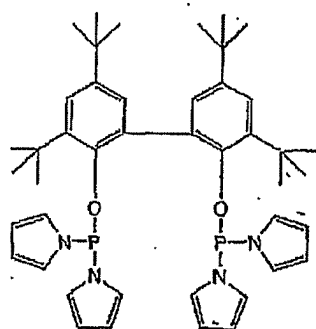
【0065】

【化47】



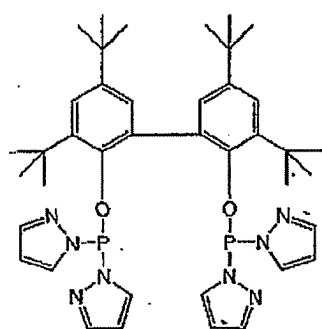
【0066】

【化48】

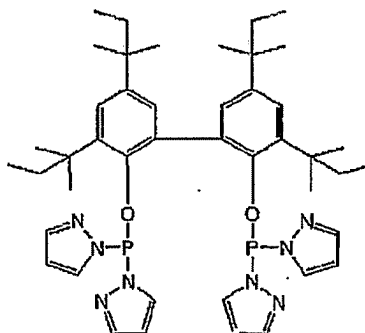


【0067】

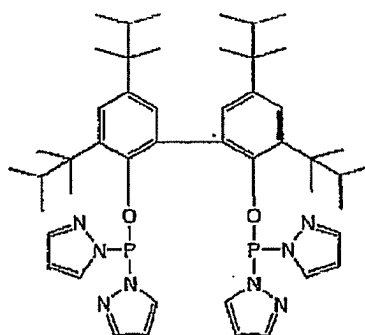
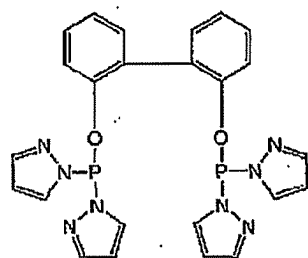
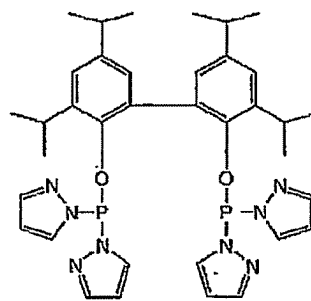
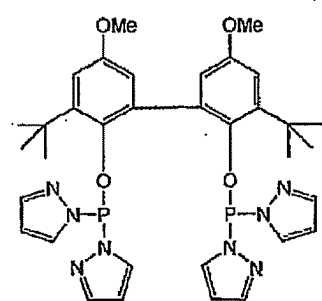
【化49】

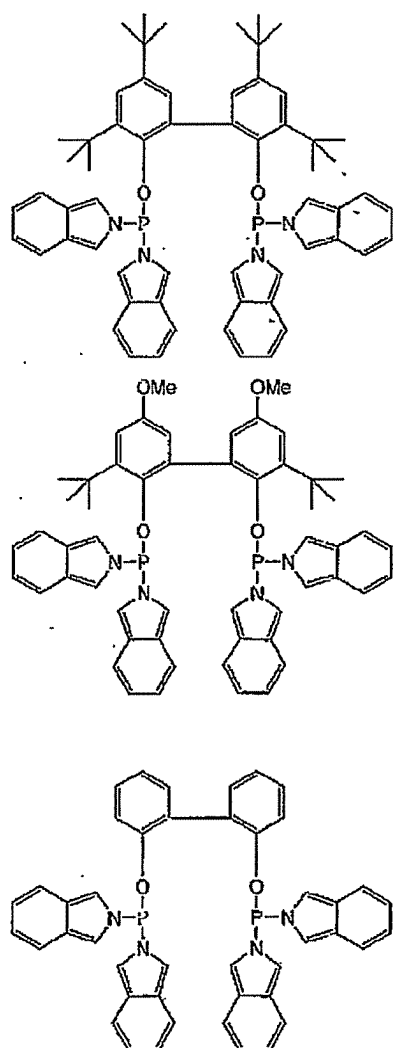


【0068】

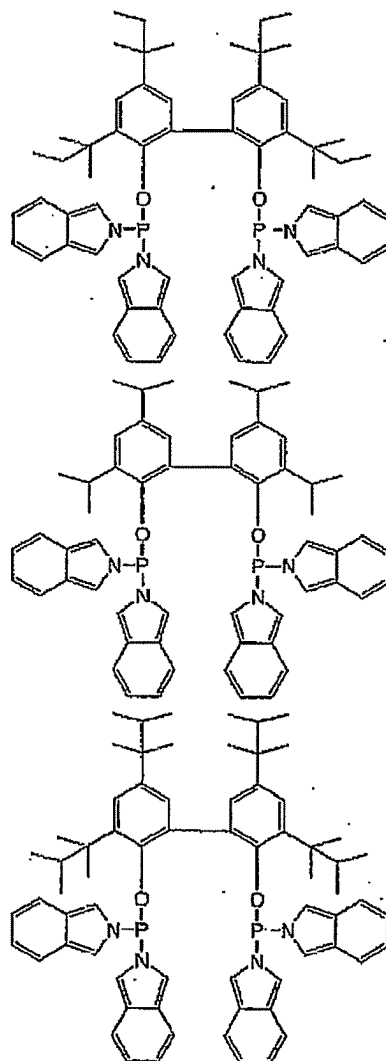


【化50】

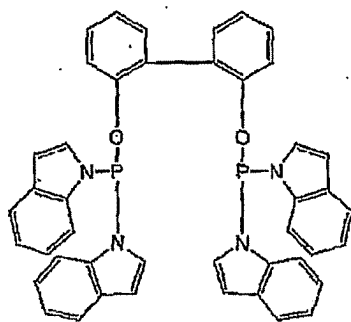
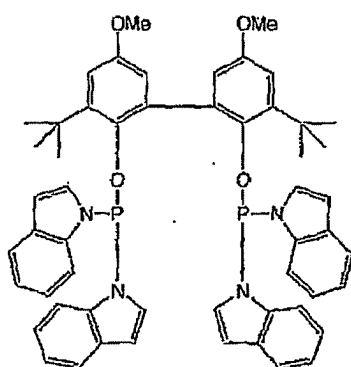
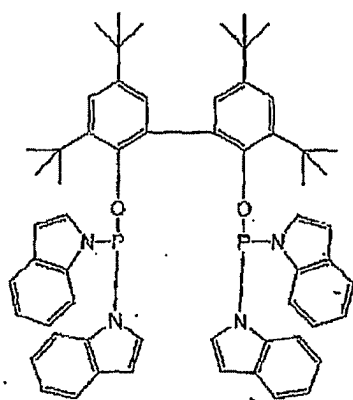




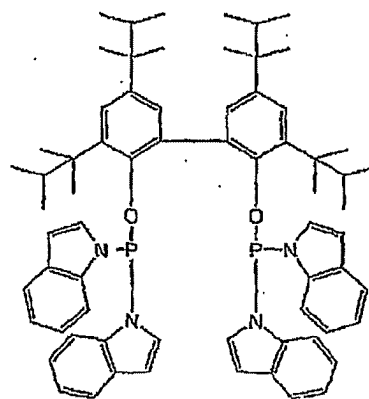
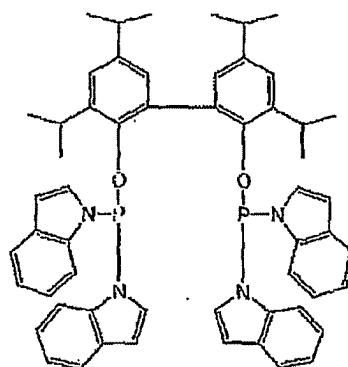
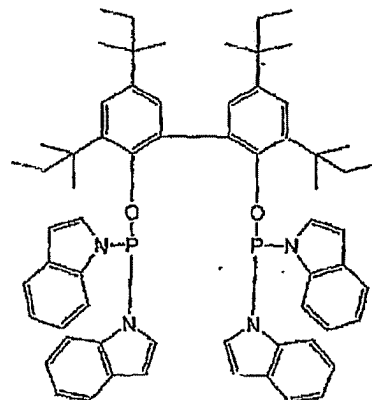
【0069】



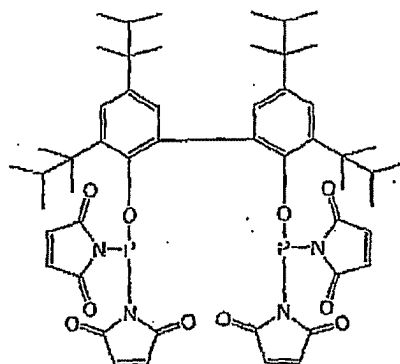
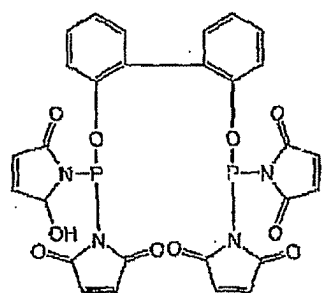
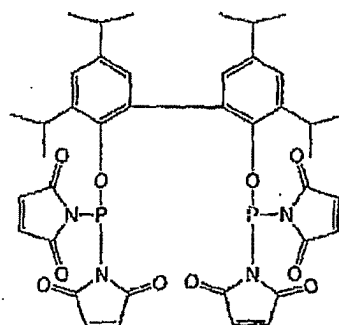
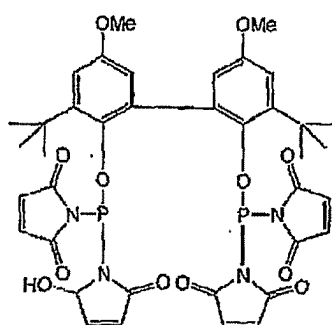
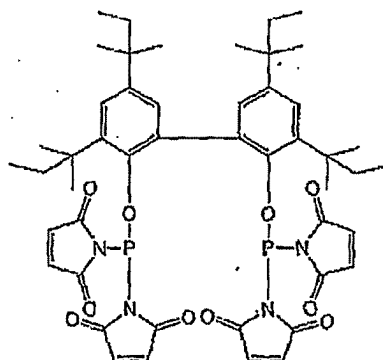
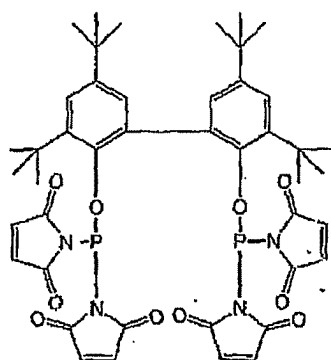
【化51】



【0070】

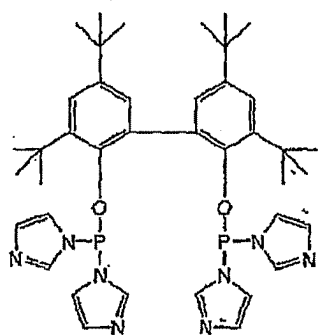


【化52】

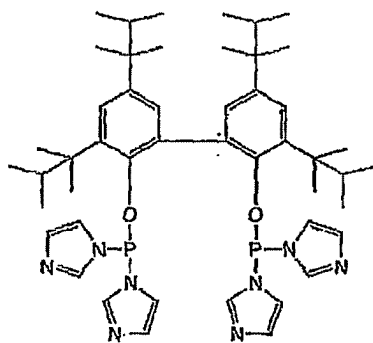
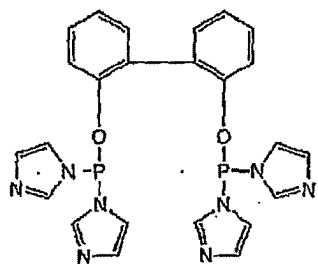
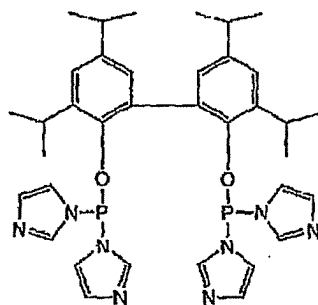
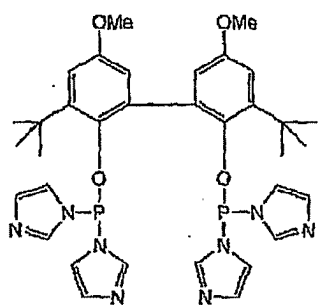
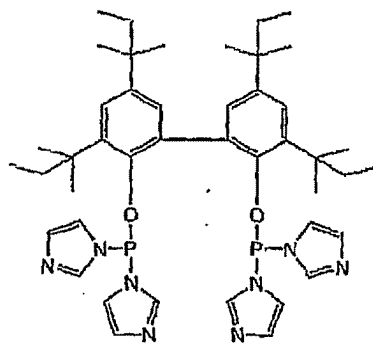


【0071】

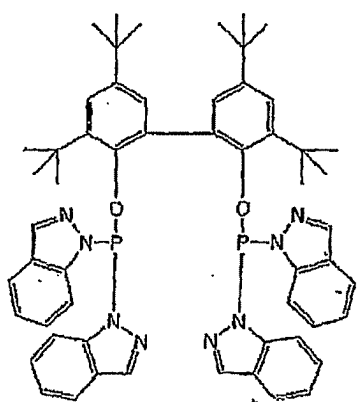
【化53】



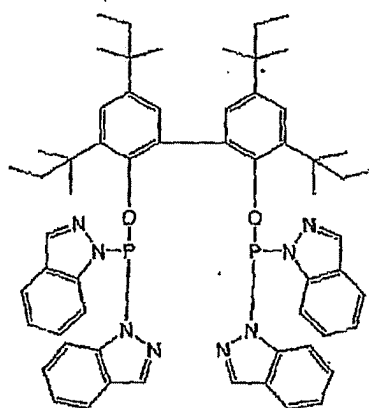
【0072】



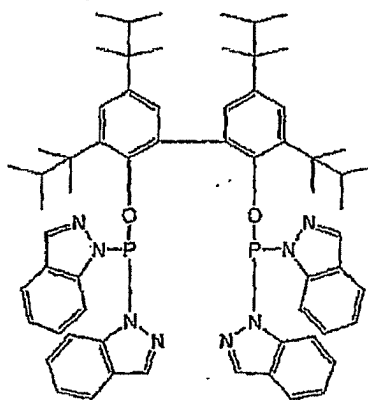
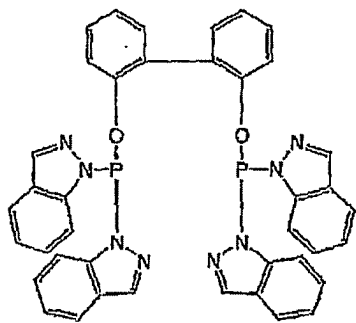
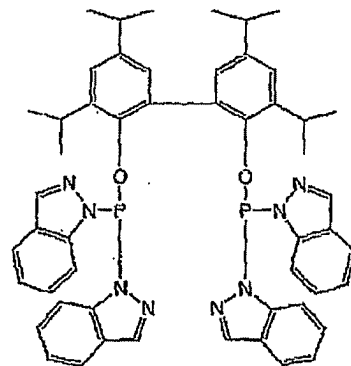
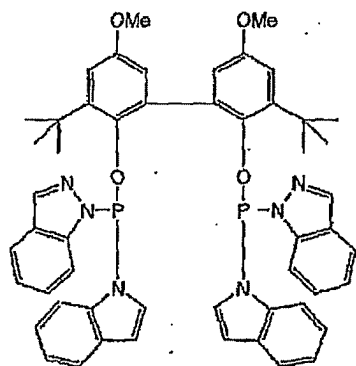
【化54】

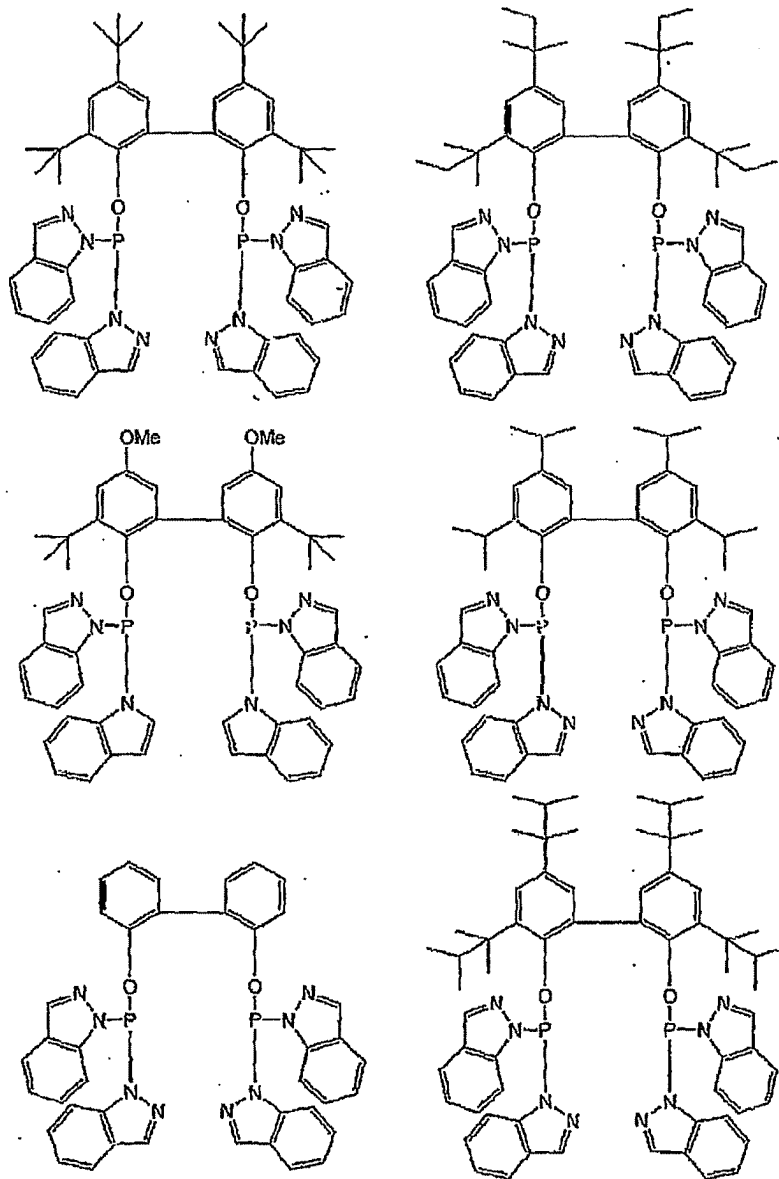


【0073】



【化55】



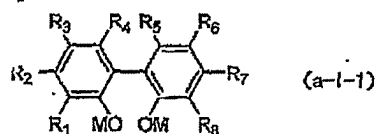


【0074】本発明の一般式(A-a)及び(A-b)で表される二座リン化合物の合成法としては、(1)クロロホスフィンを使用する方法と、(2)ポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物を経由する方法が挙げられる。以下に例えば、一般式(A-a)の $-Ar_1-Ar_2-$ 一基が(a-I)の場合を例にとって合成法を説明する。(1)の合成法としては、例えば特開平10-45775に記載の方法により合成することができ、下記一般式(a-I-1)(一般式(a-I-1)、中の、 $R_1 \sim R_8$ は、一般式(a-I)中の $R_1 \sim R_8$ と同義であり、Mはアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を示す。)で表される、それぞれ置換基を有する1,1'-ビフェニル-2,2'-ジオールのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩と、下記一般式(B)及び/又は(C)(式中、 $Z_1 \sim Z_4$ は一般式(A-a)の $Z_1 \sim$

Z_4 とそれぞれ同義である。)で表されるリン化合物とを、接触させることにより調製することができる。

【0075】

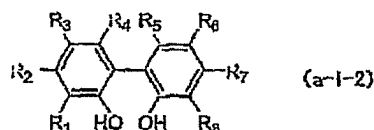
【化56】



【0076】上記一般式(a-1-1)で表されるビスアリーレンジオール塩は下記一般式(a-1-2) (一般式(a-1-2)中の、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ一般式(a-1)中の $R_1 \sim R_8$ と同義である。)で表される、それぞれ置換基を有する1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジオールと、 $n\text{-BuLi}$ 、 Na 、 NaH 、 KH 等のアルカリ金属化合物又は臭化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム等のアルカリ土類金属化合物とを、溶媒中、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下で反応させることにより合成することができる。

【0077】

【化57】



【0078】上記金属化合物の使用量は、一般式(a-1-2)で表されるビスアリーレンジオール1モルに対して通常2モルあれば充分であるが、所望によりそれ以上用いても良い。溶媒としてはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、トルエン等の炭化水素類、ピリジン、トリエチルアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素化合物及びこれらの混合物が好適に用いられる。反応温度は、 -70°C ～溶媒沸点の範囲で適宜選択することができるが、反応の開始時は低目の例えば -30°C ～ 25°C (室温)の間で行い、その後徐々に溶媒の沸点まで上げるといった方法を採用することもできる。反応操作の点からは、金属化合物として $n\text{-BuLi}$ 、 Na 又は NaH を用い、溶媒としてはテトラヒドロフランを用いて、反応を行なうことが好ましい。反応時間は通常1分～48時間の範囲を選択することができるが、10分から24時間程度が好ましい。

【0079】一般式(a-1-1)で示される化合物は、次の工程では特に精製することなく反応液をそのまま用いてもかまわないが、予め溶媒による洗浄や再結晶操作による単離等の処理を行っても良い。一般式

(B)、(C)で示されるリン化合物は、通常、三塩化リン(PCl_3)と $\text{Z}_1\text{-H}$ 、 $\text{Z}_2\text{-H}$ 、 $\text{Z}_3\text{-H}$ 又は $\text{Z}_4\text{-H}$ (式中、 $\text{Z}_1 \sim \text{Z}_4$ は一般式(A-a)の $\text{Z}_1 \sim \text{Z}_4$ と同義である。)で表される複素環式化合物類を塩基の存在下又は不在下、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、溶媒中又は無溶媒で反応を行うことにより合成することができる。 Z_1 と Z_2 または Z_3 と Z_4 が同一であるリン化合物は容易に合成できるので好ましい。従って Z_1 と Z_2 、 Z_3 と Z_4 の双方がそれぞれに同一である場合がより好ましく、特に、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 が同一である場合がさらに好ましい。

【0080】上記塩基としては、ピリジン、トリエチル

アミン、ジエチルアミン等の含窒素塩基、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基が例示される。反応操作の容易さから含窒素塩基が好んで用いられる。塩基の使用量は、 PCl_3 1モルに対して2モル用いるのが普通である。塩基の量が多すぎたり少なすぎたりすると不必要な $\text{P}(\text{Z}_1)_2(\text{Z}_2)$ 、 $\text{P}(\text{Z}_1)(\text{Z}_2)_2$ 、 $\text{P}(\text{Z}_1)_3$ 、 $\text{P}(\text{Z}_2)_3$ 等のリン化合物や $\text{C}_{12}\text{P}(\text{Z}_1)$ 等のジクロロ化合物の副生量が増えるため好ましくない。

【0081】反応温度は任意の温度を選択することができるが、例えば塩基として含窒素塩基を用いる場合は、反応の開始時は低目の温度、例えば $0 \sim 25^\circ\text{C}$ (室温)で行い、その後、反応温度を徐々に上げるといった方法が好ましい。反応時間は1分から48時間の範囲を選択することができるが、5分から10時間程度の反応時間が好ましい。塩基の存在下で反応を行った際、反応の進行に伴い副生する塩化水素と塩基との塩は、通常固体として反応溶液中に存在するが、これは、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下で、濾過する等の方法で反応系から除去することができる。塩基の不在下で反応を行う場合は、窒素ガスやアルゴンガスのような不活性ガスを反応系中にバブルすることにより、副生する塩化水素を反応系から除去する方法等が例示される。

【0082】一般式(B)、(C)で示されるクロロホスフィン類は、上記の不必要なリン化合物類、及びジクロロ化合物との混合物として得られる場合があるが、これらと特に分離することなく次の工程に進んでもかまわない。一般式(B)と(C)のリン化合物をこれらの副生物から分離する方法としては、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒を用いた再結晶化による方法及び蒸留等が挙げられる。

【0083】一般式(A-a-1)の二座リン化合物は、一般式(a-1-1)の化合物と、一般式(B)及び/又は(C)の化合物とを溶媒中又は無溶媒下、 25°C 以下の温度で1分以上接触させることにより合成することができる。接触は窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましく、一般式(a-1-1)の化合物と、

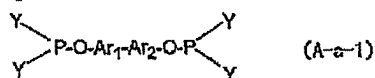
(B)及び/又は(C)の化合物とを、好ましくは 5°C 以下、更に好ましくは 0°C 以下、最も好ましくは -30°C 以下の温度で混合し、1分以上、好ましくは3分から60分間その温度を維持した後、徐々に温度を上げて行く方法により目的のビスホスファイト化合物を合成することができる。温度の上昇速度としては、 $0.1^\circ\text{C}/\text{分}$ ～ $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の間で適宜選択することができるが、 $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ ～ $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度が好ましい。反応溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、ヘキサン、トルエン等の炭化水素類、ピリジン、トリエチルアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素化合物類、及びこれらの混合物を使用することができる。溶媒の量

は生成する目的物の溶解に必要な最少量を用いるのが望ましいが、それ以上の量を用いても差し支えない。

【0084】次に、(2)ポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物を経由する方法について説明する。(2)の合成法としては、例えば特開平2000-53688に記載の方法により合成することができ、下記一般式(A-a-1)の多座有機リン化合物と、 Z_1-H 、 Z_2-H 、 Z_3-H 又は Z_4-H (式中、 $Z_1 \sim Z_4$ は一般式(A-a)の $Z_1 \sim Z_4$ と同義である。)で表される複素環式化合物類とを反応させることにより合成する。

【0085】

【化58】



【0086】(式中、 $-Ar_1-Ar_2-$ は、一般式(A-a)で表されたものと同一であり、Yはハロゲン原子を表す。)本発明で使用する Z_1-H 、 Z_2-H 、 Z_3-H 及び Z_4-H は上述した式(B)又は(C)のリン化合物を合成する過程で使用した複素環式化合物類と同じものを使用できる。

【0087】一般式(A-a-1)で表わされるポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物を原料とし、一般式(A-a)で表わされる二座リン化合物を製造するにあたり、塩基の共存は必須ではないが、その共存下では容易に反応が進行するために有利である。塩基としては、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが例示され、アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウムが例示され、炭素数1~22の炭化水素基を有する二級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミンが例示され、炭素数1~22の炭化水素基を有する三級アミンとしては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリオクチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、1-メチルピロリジン、1-メチルピペリジン、1-メチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-ピペリドン、複素環式芳香族化合物としてピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、3-ピコリン、1-メチルピロールが挙げられ、中でもアルカリ金属もしくは三級アミンが好適である。

【0088】ポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物、 $Z_1H \sim Z_4H$ 、および塩基を反応させる際の各成分の混合順に制限は無いが、塩基としてアルカリ金属、アルカリ土類金属を用いる場合は、 $Z_1H \sim Z_4H$ と、塩基を反応させた後、続いてポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物を反応させた方が良好な収率を与えるという点で有利であり、塩基として二級アミンを用いる場合は、 $Z_1H \sim Z_4H$ と、ポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物を混合した後に塩基を反応させるか、もしくは $Z_1H \sim Z_4H$ と塩基を混合させた後、続いてポリ(ジハロゲン

化ホスホラス)化合物を反応させた方が良好な収率を与えるという点で有利である。三級アミン、もしくは活性水素原子を有しない複素環式芳香族化合物を用いる場合、混合順序に制限は無いが、予め $Z_1H \sim Z_4H$ と、もしくは、 $Z_1H \sim Z_4H$ と塩基を混合させ続いてポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物を反応させた方が有利である。

【0089】本発明の反応を行う際に用いる塩基の使用量は特に制限されるものではなく、通常はポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物のリン原子に結合したハロゲン原子の数に対して0.01モル倍から10000モル倍の範囲で選ばれ、好ましくは0.1モル倍から100モル倍、特に好ましくは1モル倍から10モル倍の範囲で選ばれる。

【0090】本発明の反応を行う際に、反応溶媒の使用は必須ではないが、必要ならば反応に不活性な溶媒を存在させることが出来る。好ましい溶媒の具体例は、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、1-メチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-ピペリドン等の三級アミン類、ピリジン、2-ピコリン等の複素環式芳香族化合物、ポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物の製造時に副生する混合物が挙げられ、ポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物自体、 $Z_1H \sim Z_4H$ を溶媒として用いることもできる。

【0091】本発明の反応を行う際に用いる $Z_1H \sim Z_4H$ の使用量は特に制限されるものではなく、通常はポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物のリン原子に結合したハロゲン原子の数に対して0.01モル倍から10000モル倍の範囲で選ばれ、好ましくは0.1モル倍から100モル倍、特に好ましくは1モル倍から10モル倍の範囲で選ばれる。

【0092】本発明の反応を行う際の反応温度は-78℃から80℃の範囲で選ばれ、好ましくは-50℃から30℃、特に好ましくは-30℃から10℃の範囲、最も好ましくは、-15から5℃の範囲で選ばれる。

【0093】本発明に使用する溶媒および全ての薬品類に混入する可能性のある、反応に活性な不純物の除去は必須ではないが、除去を行ったほうが収率が向上するため経済的に有利であり好ましい。

【0094】本発明が適用出来る二座リン化合物の合成法に制限は無いが、一般式(A-a-1)のポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物に対し、 $Z_1H \sim Z_4H$ は同時に反応させても、段階的に反応させてもよいが、-P(Z_1)(Z_2)基上の Z_1 と Z_2 が事なる二座リン化合物をより有利に合成する目的には段階的の合成法が適している。すなわち、一般式(A-a-1)で表わされる

ポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物と、複素環式化合物類を反応させる時に、各々のジハロゲン化ホスホラス基の一つのハロゲン原子が優先的に置換される。そのため、リン原子数と同じ数の Z_1H を反応させた後、やはりリン原子数と同じ数の Z_2H を反応させることにより、各々 $P(Z_1)(Z_2)$ 基上の Z_1 と Z_2 が異なる二座リン化合物を合成する事が可能である。この方法により合成される二座リン化合物は、配位子として触媒反応に使用されるとともに、各々のリン原子がキラリティーを持つため、配位子として不斉触媒反応への使用や、不斉化合物の光学分割への用途に適する。また、高分子材料への添加剤としての用途にも適する。

【0095】一般式(A-a-1)で表わされるポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物は、種々の反応により合成する事が可能である。例えば、DE19513541では、ビスフェノール類等のように、対応するポリヒドロキシ化合物と三塩化リンとの反応により得られることが記載されている。また、A. A. Kutyrev らは、1, 4-ベンゾキノンと三塩化リンとの反応により、対応するジクロロホスファイトが得られることを報告している(Zh. Obshch. Khim. 62(8), 1768-1771(1992))。更に、特開2000-53688に記載されているように、ポリ(ビス(ジヒドロカルビルアミノ)ホスホラス)化合物とHYで表わされるハロゲン化水素を反応させる方法を採用する事により、ポリ(ジハロゲン化ホスホラス)化合物を良好な収率で、かつ、同時に副反応である分子内環化反応を抑制することが出来る。

【0096】上述した合成法に従って、一般式(A-a)の $-Ar_1-Ar_2-$ 基が、(a-II)の二座リン化合物の場合や、一般式(A-b)の $-Ar_3-Ar_4-$ 基が、(b-I)又は(b-II)の二座リン化合物の場合についても、同様に合成することができる。上述した(1)と(2)の方法の中でも、(1)の合成法の方が好ましい。一般式(A-a)及び(A-b)の二座リン化合物の精製方法としては、カラム展開(クロマトグラフィー)による方法、懸洗による方法、及び再結晶化による方法等が挙げられる。カラム展開による方法としては充填剤としてはシリカゲル、酸化アルミナ等を用いる方法が挙げられる。またカラムの展開溶液としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類が挙げられ、これらの溶液は目的物の精製に適するよう、単一溶媒、或いは2種類以上の溶媒を混合して用いられる。

【0097】また、懸洗による精製方法としては、二座リン合成反応の終了後、逕別、或いは水等の極性溶媒により副生した塩、例えば金属塩化物(MC1)又は含窒

素化合物の塩酸塩を反応溶液から除去した後、溶液を蒸発乾涸し、残留物をアセトニトリル、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、アセトン、ジエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類等の溶媒中で撹拌することにより、目的物をこれらの溶媒に溶解させることなく、不要物を溶媒に溶解させる方法により目的物を精製することができる。

【0098】再結晶化による精製方法としては、二座リン化合物の合成反応の終了後、逕別、或いは水等の極性溶媒により副生した塩、例えば金属塩化物又は含窒素化合物の塩酸塩を反応溶液から除去した後、溶液を蒸発乾涸し、残留物を溶解し得る最少量の溶媒に溶解させた後、冷却することによる方法、及び、残留物を溶解し得る溶媒に溶解した後、目的物の二座リン化合物の不溶もしくは難溶の溶媒を添加し、所望により冷却することによる方法等により固体を析出させ、固体を逕過等の方法により分離し、さらに固体が不溶の溶媒で洗浄する方法等が挙げられる。二座リン化合物が可溶性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が挙げられ、難溶性溶媒としては、アセトニトリルの他、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、アセトン、ジエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類が例示される。

【0099】本発明においては、前述した新規な二座リン化合物を用いてヒドロホルミル化反応を行うことで、高い反応速度と優れた目的生成物の選択性を同時に満たすことが可能となる。本発明のヒドロホルミル化方法においては、反応原料として使用されるオレフィン性化合物としては、分子内にオレフィン性二重結合を少なくとも1つ有する有機化合物であれば特に制限はない。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、ペンテン、ヘキセン、ヘキサジエン、オクテン、オクタジエン、デセン、ヘキサデセン、オクタデセン、イコセン、ドコセン、ステレン、 α -メチルスチレン、シクロヘキセン、および、プロピレン-ブテン混合物、1-ブテン-2-ブテン-イソブチレン混合物、1-ブテン-2-ブテン-イソブチレン-ブタジエン混合物等の低級オレフィン混合物、プロピレン、n-ブテン、イソブチレン等の低級オレフィンの二量体-四量体のようなオレフィンオリゴマー-異性体混合物等のオレフィン類、アクリロニトリル、アリルアルコール、1-ヒドロキシ-2, 7-オクタジエン、3-ヒドロキシ-1, 7-オクタジエン、オレイルアルコール、1-メトキシ-2, 7-オクタジエン、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、オレイン酸メチル等の極性基置換オレフィン類等が挙げられる。本発明においては、上述した中でも、極性官能基を有しないオレフィン性化合物が好ましく、 α -オレフィンがより好ましく、プロピレンが最も好ましい。

【0100】ヒドロホルミル化反応の触媒又はその前駆体として用いる第8族金属化合物としては、第8族金属の水素化物、ハロゲン化物、有機酸塩、無機酸塩、酸化化合物、カルボニル化合物、アミン化合物、オレフィン配位化合物、ホスフィン配位化合物またはホスファイト配位化合物等が使用可能で、例えば、三塩化ルテニウム、テトラアミンヒドロキソクロロルテニウムクロリド、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等のルテニウム化合物、酢酸パラジウム、塩化パラジウム等のパラジウム化合物、三塩化オスミウム等のオスミウム化合物、三塩化イリジウム、イリジウムカルボニル等のイリジウム化合物、白金酸、ヘキサクロロ白金酸ナトリウム、第二白金酸カリウム等の白金化合物、ジコバルトオクタカルボニル、ステアリン酸コバルト等のコバルト化合物、三塩化ロジウム、硝酸ロジウム、酢酸ロジウム、 $Rh(acac)(CO)_2$ 、 $[Rh(OAc)(COD)]_2$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 、 $[Rh(OAc)(CO)]_2$ 、 $[Rh(\mu-S(t-Bu))](CO)_2$ 、 $[RhCl(COD)]_2$ ($acac$ はアセチルアセトナト基を、 OAc はアセチル基を、 CO は1, 5-シクロオクタジエンを、 Ph はフェニル基を、 $t-Bu$ は第3ブチル基をそれぞれ表す)等のロジウム化合物が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。本発明においては、中でもコバルト、ロジウム、ルテニウムが好ましく、ロジウムが最も好ましい。

【0101】本発明方法において、二座リン化合物は予め上記の第8族金属化合物と錯体を形成させて用いることができる。二座リン化合物を含む第8族金属錯体は、第8族金属の化合物と該二座リン化合物とから、公知の錯体形成方法により容易に調製することができる。また、場合によっては、第8族金属化合物と前記二座リン化合物とをヒドロホルミル化反応領域に供給してそこで錯体を形成させて用いることもできる。第8族金属化合物の使用量は、特に限定されるものではなく、触媒活性及び経済性等から考慮される限界があるが、本発明においては、通常ヒドロホルミル化反応領域における濃度が金属原子換算でオレフィン性化合物または反応溶媒1リットルに対し0.05mg~5g、好ましくは0.5mg~1gの範囲から選ばれる。

【0102】本発明において、二座リン化合物の使用量は特に制限されるものではなく、触媒の活性、選択性に対して望ましい結果が得られるように適宜設定される。通常は第8族金属1モル当たり約0.001~500モル、好ましくは0.1~100モルの範囲から選ばれる。ヒドロホルミル化反応を行なうにあたって、反応溶媒の使用は必須ではないが、必要ならばヒドロホルミル化反応に不活性な溶媒を存在させることができる。好ましい溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン、トデ

シルベンゼン等の芳香族炭化水素、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、ジ-n-オクチルフタレート等のエステル類、アルデヒド縮合体等のヒドロホルミル化反応時に副生する高沸点成分又は、反応原料であるオレフィン性化合物等が挙げられる。

【0103】本発明のヒドロホルミル化方法を行なうための反応条件は、従来通常に用いられたものと同様であり、反応温度は、通常、15~200℃、好ましくは50~150℃の範囲から選ばれ、 CO 分圧及び H_2 分圧は通常、0.001~200気圧、好ましくは0.1~100気圧、特に好ましくは1~50気圧の範囲から選ばれる。水素と一酸化炭素とのモル比(H_2/CO)は通常、10/1~1/10、好ましくは1/1~1/6の範囲から選択される。ヒドロホルミル化反応の方式としては、攪拌型反応槽または気泡塔型反応槽中で連続方式または回分方式のいずれでも行なうことができる。

【0104】本発明の、一般式(A-a)又は(A-b)で示される新規な二座リン化合物を用いたヒドロホルミル化反応系では、生成したアルデヒドを蒸留等の方法により分離した後に、この第8族金属及び二座リン化合物を含む回収液を用いて、再びオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応を行うことができる。更に、連続的にオレフィン性化合物をアルデヒドに転化する際に、生成するアルデヒドの一部または全部を分離した残りの反応液を、触媒液として連続的にヒドロホルミル化反応槽に循環させることもできる。本発明の方法により得られたアルデヒド類は、公知の方法、例えばUSP5550302やUSP5667644に従って、そのまま水添反応に供するか、又は二量化した後に水添反応に供することにより、ノルマルブタノール、2-エチルヘキサノール、ノニルアルコール等の可塑剤用に好適なアルコールを製造することが可能となる。

【0105】

【実施例】次に本発明の具体的態様を、実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

【0106】実施例-1(テトラピリルビスホスファイト(配位子1)の合成)

PCl_3 (3.99g、29mmol)のトルエン(100ml)溶液に、蒸留したのピロール(3.89g、58mmol)とトリエチルアミン(8.82g、87mmol)のトルエン(80ml)溶液を0℃にて滴下した。60℃で2時間加熱したところ、ジピリルクロロホスフィンが83%の選択性で生成していることが ^{31}P -NMRにて確認された(δ 104.4)。塩を濾過した濾液を50mlまで濃縮した。別途、3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-6, 6'-ジメチル-2, 2'-ビフェノール(6.37g、1

4.5 mmol) の THF 溶液 (40 ml) を *n*-BuLi (29 mmol) のヘキサン溶液とを 0℃ で混合し、その後 1.2 時間加熱還流し、ピフェノールの Li 塩を得た。ジピロリルクロロホスフィンのトルエン溶液に、ピフェノールの Li 塩を 0℃ にて滴下した。反応後、塩を分別し、母液を濃縮した。残った残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: トルエン: ヘキサン = 1:5) により単離精製した結果、下記に示す構造の配位子 1 を 2.13 g (19%) 得た。

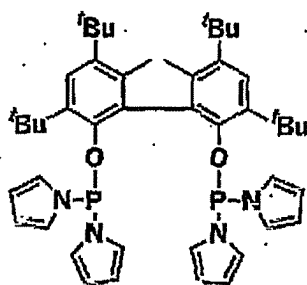
mp 215.6–216.3℃

^{31}P -NMR (CDCl_3) δ 99.78

^1H -NMR (CDCl_3) δ 7.37 (s, 2H), 6.81 (m, 4H), 6.68 (m, 4H), 6.20 (m, 4H), 6.15 (m, 4H), 1.94 (s, 6H), 1.29 (s, 18H), 1.06 (s, 18H)

【0107】

【化59】



配位子 1

【0108】上記配位子 1 の構造は、リン 31-核磁気共鳴分光光度法、プロトン核磁気共鳴分光光度法 (装置はバリアン社製ユニティー 300 型) 又は元素分析法を用いて確認した。

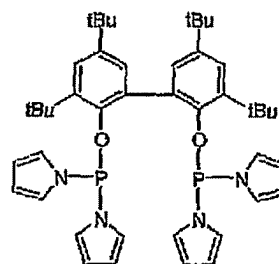
【0109】反応例-1 (配位子 2 を用いたヒドロホルミル化反応)

乾燥させた窒素雰囲気下、ガラス容器内に 19.7 mg の (Rh(cod)(OAc))₂、下記に示した二座リン配位子 2 214.4 mg、55 ml の脱気脱水したトルエン、及び 5 ml の脱気脱水したヘプタン (反応後のガスクロマトグラフィー分析の内部標準) を加え、均一な溶液を調製した。続いて、よく乾燥した内容積 200 ml のステンレス鋼製上下攪拌型オートクレーブを乾燥窒素にて 3 回置換し、上記溶液を窒素雰囲気下、窒素圧によりオートクレーブ内に圧入し密閉した。更に 4.5 g のプロピレンをオートクレーブ内に圧入して密閉した後、オートクレーブを 70℃ まで昇温した。この時、内圧は 4 kg/cm² であった。その後、合成ガス (H₂: CO = 1:1) をオートクレーブ内に導入してプロピレンのヒドロホルミル化反応を開始したが、合成ガスは蓄圧器より二次圧力調整器を介して導入し、反応中常にオートクレーブ内の全圧が 9 kg/cm² になるようにした。5.0 時間後、蓄圧器の圧力低下がほぼ無くなり、反応を終了

した。反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、オートクレーブ内の気相及び液相を捕集し、それぞれをガスクロマトグラフィーを用いて成分分析した。その結果、プロピレンの転化率は 93.7%、C₄-アルデヒド収率は 91.9% であり、C₄-アルデヒドにおける目的物の *n*-ブチルアルデヒドと副生成物の *i*-ブチルアルデヒドの比 (*n*/*i* 比) は、25.5 であった。また、蓄圧器の圧力低下率から求めた反応速度定数は、0.53 h⁻¹ であった。また、反応液の ^{31}P -NMR 測定を行った結果、100.8 ppm に遊離の配位子に基づくシグナルが、また、138–142 ppm に Rh-P 錯体に基づくシグナルが観測されたが、それ以外、配位子の分解に基づくシグナルは観測されなかった。

【0110】

【化60】



配位子 2

【0111】反応例-2 (配位子 1 を用いたヒドロホルミル化反応)

反応例-1 において用いた 214.4 mg の配位子 2 の代わりに 222.6 mg の上記実施例-1 で合成した二座リン配位子 1 を用い、それ以外は同様の方法でプロピレンのヒドロホルミル化反応を実施した。反応時間は 2.0 時間であった。同様の分析を行った結果、プロピレンの転化率は 96.6%、C₄-アルデヒド収率は 94.8% であり、C₄-アルデヒドにおける *n*/*i* 比は、100.9 であった。また、反応速度定数は、2.16 h⁻¹ であった。また、反応液の ^{31}P -NMR 測定を行った結果、99.5 ppm に遊離の配位子に基づくシグナルが、また、137.7 ppm ($d, {}^2J_{\text{Rh-P}} = 209.8 \text{ Hz}$) に Rh-P 錯体に基づくシグナルが観測されたが、それ以外、配位子の分解に基づくシグナルは観測されなかった。

【0112】

【発明の効果】本発明の二座リン化合物は、水素化、ヒドロホルミル化、ヒドロシアノ化、ヒドロカルボキシル化、ヒドロアミド化、ヒドロエステル化、アルドール縮合等の種々の有機反応において、均一系金属触媒の構成要素として使用することの可能な新規化合物である。本発明方法において、特定の構造を有する二座リン化合物をヒドロホルミル化反応において触媒成分として用いることにより、高い反応活性のみならず極めて高いアルデヒド異性体選択性が得られるので、ヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 07 F	9/6506	C 07 F	9/6506
	9/6524		9/6524
// C 07 B	61/00	C 07 B	61/00
	3 0 0		3 0 0

(72) 発明者 浦田 尚男	F ターム(参考)
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号	4H006 AA02 AC45 BA24 BA48 BE20
三菱化学株式会社筑波研究所内	BE40
	4H039 CA62 CL45
	4H050 AB40